

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

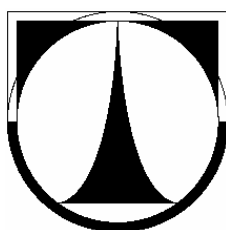
Fakulta mechatroniky a mezioborových inženýrských
studií

DIPLOMOVÁ PRÁCE

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

FAKULTA MECHATRONIKY A MEZILOBOROVÝCH
INŽENÝRSKÝCH STUDIÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Ověření výsledků měření průběhu elektrického proudu kapalinovou
tryskou při elektrostatickém zvlákňování a rozšíření měření na jiné
polymerní materiály

Verification of findings of the electric current flow through a
hydraulic nozzle with electrospinning and extension of measuring on
other polymeric materials

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

FAKULTA MECHATRONIKY A MEZIOBOROVÝCH
INŽENÝRSKÝCH STUDIÍ

Studijní program: Textilní inženýrství
Studijní odbor: Oděvní technologie 3106T005
Zaměření: Řízení technologických procesů

Ověření výsledků měření průběhu elektrického proudu kapalinovou tryskou při elektrostatickém zvlákňování a rozšíření měření na jiné polymerní materiály

Diplomant: Tomáš Kubánek
Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Pavel Rydlo, Ph.D.
Konzultant diplomové práce: Ing. Pavel Pokorný

Rozsah práce a příloh: 36

Počet stran: 44

Počet obrázků: 25

Počet tabulek: 28

Počet příloh: 1

Datum odevzdání: 6.1.2010

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracoval jsem ji samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušil autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce, a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít svou diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

V Liberci, dne

.....

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych touto cestou poděkoval všem, kteří mi s vypracováním diplomové práce pomohli. Zejména bych chtěl poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Doc. Ing. Pavlu Rydlovi, Ph.D. a konzultantovi Ing. Pavlu Pokornému, kteří mi poskytli svůj volný čas, odborný dohled a mnohé cenné rady.

Obsah

ABSTRAKT	7
Úvod	10
1. Teoretická část.....	11
1.1 Nanotechnologie.....	11
1.2 Způsoby výroby nanovláken	11
1.2.1 Elektrostatické zvlákňování.....	12
2. Praktická část	14
2.1 Popis pracoviště.....	14
2.2 Vlastní měření	18
2.2.1 Měření s PVA.....	19
2.2.2 Měření s LL12	22
2.2.3 Měření s LL7	26
2.2.4 Měření s PUR	29
2.3 Doprovodný experiment.....	32
3. Závěr	34
Přílohy.....	36
Seznam použité literatury.....	44

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá ověřováním již jednou získaných výsledků průběhu elektrického proudu ve vodě rozpustném polymeru při elektrostatickém zvlákňování a rozšířením této metody na další polymery. Pro každý polymer je stanovena škála v praxi použitelných koncentrací. Je zde popsáno pracoviště a veškeré pomůcky potřebné k provádění experimentu. Dále je v práci uveden princip měření, stručná charakteristika testovaných polymerů, naměřená a vypočtená data s ukázkami zkoumaných impulsů, zachycených při měření.

Cílem této práce je snaha o porozumění dějů, které nastávají při výrobě nanovláken, abychom mohli stále zdokonalovat jejich vlastnosti a rozšiřovat tak možnosti použití v praxi.

ABSTRACT

This thesis deals with the verification of already acquired findings of the electric current flow in a water soluble polymer with the electrospinning and expansion of this method on other polymers. For each polymer there is an assigned scale of concentrations which can be used in practice. Also the workplace and all the necessary tools for the experiment are described. Furthermore, this thesis mentions the principle of measuring, brief characteristic of tested polymers and measured and calculated data with the display of surveyed impulses entrapped during measuring.

The aim of this diploma paper is the effort to understand the processes which occur by the nanofiber manufacturing so that we can further improve their qualities and widen their use in practice.

Klíčová slova

Elektrostatické zvlákňování

Nanovláno

Polymerní roztok

Elektrický proud

Osciloskop

Key words

Electrospinning

Nanofiber

Polymer solution

Electric current

Oscilloscope

Seznam použitých zkratk, symbolů a jednotek

Zkratky a symboly:

PVA	Polyvinylalkohol
PUR	Polyuretan
R	elektrický odpor
U	napětí
I	elektrický proud
TUL	Technická univerzita v Liberci
KNT	Katedra netkaných textilií
σ	směrodatná odchylka
$\Delta \bar{I}$	chyba průměru
\bar{I}	průměrná hodnota proudu
n	počet měření
i	číslo měření
m_1	hmotnost polymeru
m_2	hmotnost rozpouštědla
w_1	koncentrace polymeru
w_2	koncentrace rozpouštědla
$^{\circ}\text{C}$	stupeň Celsia

Jednotky:

$[\Omega]$	ohm
$[\mu\text{A}]$	mikroampér
$[\text{mV}]$	milivolt
$[\text{mm}]$	milimetr
$[\mu\text{l}]$	mikrolitr

Úvod

V dnešní moderní době si většina obyvatel naší planety nedokáže představit běžný den bez pomoci různých technických vynálezů, které nás obklopují na každém kroku. Neustálým vývojem těchto věcí, započatým v dobách již dávno minulých a trvajícím do současnosti, se lidstvo snaží o vylepšení a zpříjemnění vlastního života. Stále si klademe vyšší a vyšší nároky na kvalitu a spolehlivost výrobků, které si tak vyžadují nové materiály a technologie.

Dalším současným trendem je snaha o stálé zmenšování a zjednodušení našich pomůcek, při stejném nebo vyšším výkonu. Jako příklad můžeme uvést výpočetní techniku. Při jejím vzniku v minulém století byla pro jeden počítač zapotřebí celá místnost. Dnes můžeme tyto přístroje mít jako malé příruční zavazadlo, které nám poskytuje několikanásobně větší možnosti jejich využití. Textilní průmysl není výjimkou. Metody, které využívali naši předci v počátcích textilní výroby, přetrvávají pořád, pouze jsou neustále modernizovány. Co se týče rozměrů jednotlivých vláken, ze kterých vyrábíme nepřeberné množství produktů, jsme se dostali až za hranice možností rozeznání lidského oka.

Abychom mohli stále rozšiřovat řady a využívat více vlastností těchto nových materiálů, snažíme se je prozkoumat do nejmenších detailů. K tomu by měla přispět i tato práce, která zkoumá elektrické parametry kapalinové trysky při výrobě vláken o rozměrech několika desítek nanometrů.

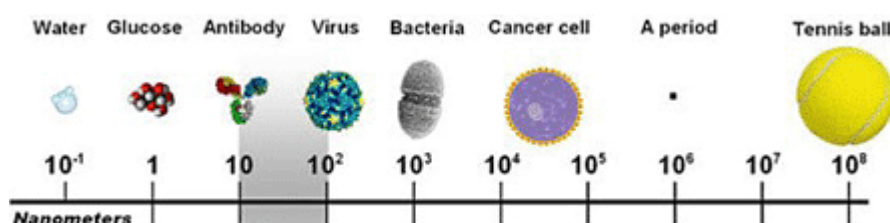
Elektrostatické zvlákňování je fyzikálně i chemicky velmi složitý proces. Důležitou charakteristikou tohoto procesu je průběh elektrického proudu kapalinovou tryskou. Cílem diplomové práce je připravit měřicí pracoviště, které umožní proměřit tyto charakteristiky různých polymerů o různých koncentracích. Dále rozpracovat metodu měření, způsob vyhodnocení a realizovat měření pro různé koncentrace polymerních roztoků.

1. Teoretická část

1.1 Nanotechnologie

Nanotechnologie je mezi vědci v současné době velmi diskutovaný pojem. Jeho počátky sahají až do první poloviny minulého století. Když v roce 1952 vyslovil američan Richard Philips Feynman, jeden z průkopníků této vědy, větu „Tam dole je spousta místa“, která měla symbolizovat možnosti praktického využití prostoru v atomovém měřítku, sám nejspíš ještě netušil, jak tento obor bude o několik desítek let později hýbat světem.

Nanomateriály, tj. materiály jejichž stavební jednotky jsou alespoň v jednom rozměru menší než 100nm, se využívají v mnoha oborech. Běžně s nimi přicházíme do styku, aniž bychom si to uvědomovali, v oborech jako jsou například vysokokapacitní záznamová a paměťová média v elektronice nebo nové izolační materiály ve stavebnictví. Velikého významu dosahují nanovlákná ve zdravotnictví. Tyto textilie mohou sloužit ke krytí ran jako obvazový materiál, který brání vstupu bakterií do rány, ale umožňují přístup kyslíku. Zároveň na ně mohou být navázána léčiva urychlující hojení. Jako nosiče buněk se nanovláken využívá při rekonstrukci kostí, svalů, cév i nervových tkání. Vysoké využití je též při výrobě filtrů pro roušky, které jsou schopny odfiltrovat nebezpečné viry či bakterie, nebo pro výrobu filtrů pro různá technická zařízení. Textilie ochranných oděvů pro armádní účely nebo pro jednotlivé složky integrovaného záchranného systému, odolávají extrémním povětrnostním podmínkám, chrání majitele před chemickými bojovými látkami a přitom si ponechávají důležité fyziologické vlastnosti, jako jsou lehkost, prodyšnost a propustnost pro vzduch a vodní páru.



Obr. 1 Prezentace nano-rozměru, čerpáno z [8]

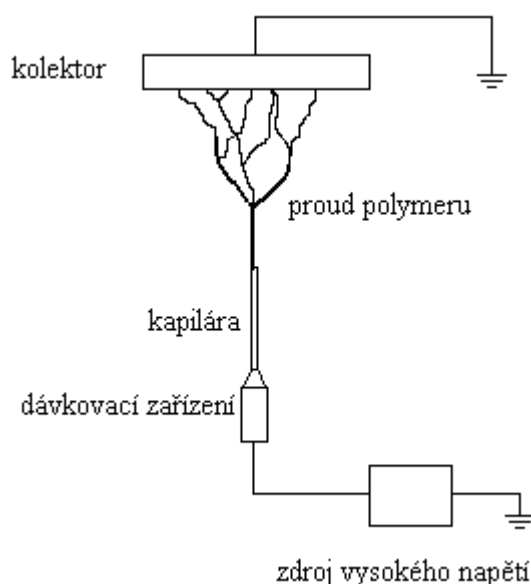
1.2 Způsoby výroby nanovláken

Nanovlákná můžeme připravit několika různými způsoby. Velmi dlouhá samostatná nanovlákná můžeme vyrábět tzv. dloužením. Tato metoda se podobá zvlákňování za sucha ve vláknařském

průmyslu. Další možnost vzniku nanovláken nám dává podložková syntéza, která využívá membránu s nanorozměrnými póry. Její výhodou je možnost použití pro elektricky vodivé polymery, kovy, polovodiče nebo uhlíková vlákna. Fázová separace je proces, ve kterém nastává rozpouštění materiálu, želatinace, extrakce, mrazení a sušení a vzniká pórovitá pěna s nanorozměry. Hlavní nevýhodou je časová náročnost přechodu polymeru z pevného stavu do nano-pórézní pěny.

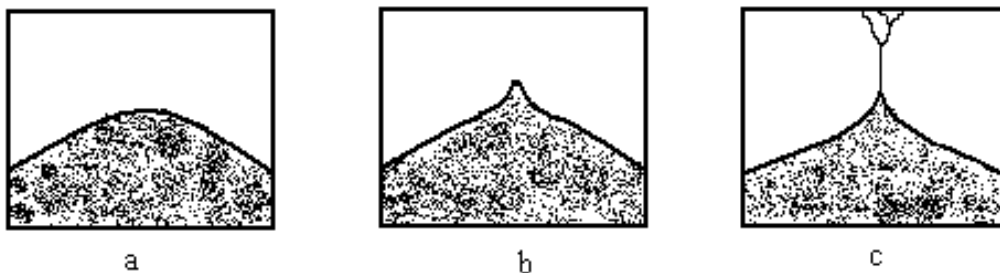
1.2.1 Elektrostatické zvlákňování

Principem tohoto způsobu výroby se vědci zabývali již od samého počátku nanovláken. Snad již tenkrát tušili, že se jedná o velice perspektivní proces. Vždy byly hlavními součástmi polymerní roztok a elektrické pole. Postupným zkoumáním tohoto spojení vznikla metoda, která umožňuje sériovou výrobu kontinuálních nanovláken pro komerční využití.



Obr. 2 Obecné schéma elektrostatického zvlákňování

Princip elektrostatického zvlákňování je na obr. 2. Polymerní roztok se přivede do zvlákňovací trysky (kapiláry), která je připojena ke zdroji vysokého napětí. Ke zvlákňování dochází mezi hrotem kapiláry a kolektorem, který tvoří druhou elektrodu elektrostatického pole. Počátek procesu je podmíněný vznikem Taylorova kužele (obr. 3). Tento kužel je důsledkem relaxace indukovaného náboje k volnému povrchu kapaliny na výstupu ze zvlákňovací trysky [5]. Následně dochází k odpařování rozpouštědla a ukládání nanovláknenné vrstvy na ploše kolektoru.



Obr. 3 Taylorův kužel, a – kapka polymeru, b- vznik Taylorova kužele, c – začátek zvlákňování

Upravenou metodou elektrozvlákňování je technologie nazvaná Nanospider™. Tento způsob výroby nanovláken byl vynalezen na Technické univerzitě v Liberci. Základním rozdílem oproti předcházejícímu způsobu bylo zjištění, že Taylorův kužel nemusí vznikat pouze na hrotu kapiláry, ale také na tenké vrstvě polymeru, např. na ploše válce. Tento válec je částečně ponořený do polymerního roztoku a otáčením se polymer nanáší na jeho povrch. Taylorovy kužele se vytváří po celé délce válce, čímž dochází k mnohonásobnému zvýšení výrobní kapacity.

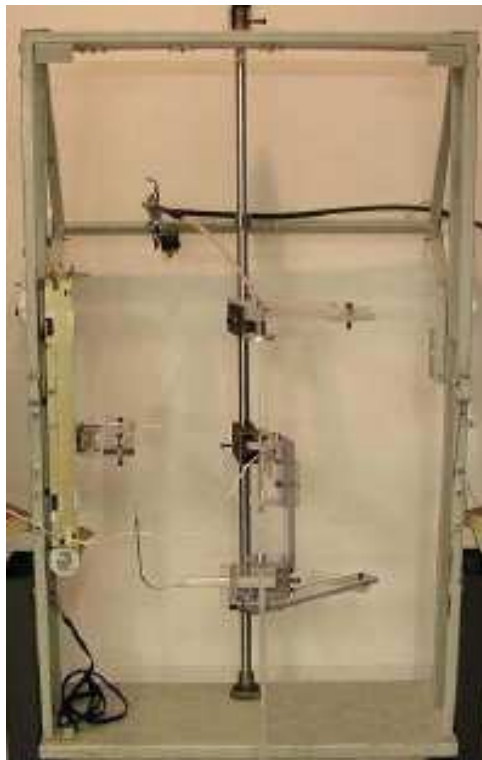


Obr. 4 Zvlákňování z povrchu válce, čerpáno z [7]

2. Praktická část

2.1 Popis pracoviště

Všechna měření probíhala v laboratořích katedry netkaných textilií. Základní pomůckou byl multifunkční stojan (obr. 5), který je zkonstruován tak, aby se na něj daly snadno připojit součástky potřebné k různým experimentům. Tento stojan byl vyroben v dílnách TUL.



obr. 5 Multifunkční stojan, čerpáno z [4]

Zdrojem vysokého napětí, nezbytného k provádění elektrostatického zvlákňování, byl použit přístroj značky Glassman typ ER50N6, který umožňuje odebírat plynule regulovatelné záporné napětí o velikosti 0 – 50 kV (obr. 6). Záporný zdroj byl zvolen kvůli větší bezpečnosti. Zvlákňovací elektroda připojená na zemní potenciál má proti kolektoru potenciál kladný. Z toho důvodu bylo přivedeno záporné napětí na kolektor, aby snímací odpor v uzemňovacím přívodu byl jedním koncem připojen na zemní potenciál a nevznikaly tak na něm napěťové špičky, které by mohly ohrozit vstupní zesilovač osciloskopu. Důsledkem použití právě záporného zdroje jsou impulsy, které směřují dolů.



obr. 6 Zdroj vysokého napětí, [vlastní]

Další nedílnou součástí měřicího obvodu byl rezistor (obr. 7), sestavený opět v dílnách TUL. Hodnota elektrického odporu byla trvale nastavena na 11340Ω . Kvůli ochraně měřících přístrojů byly paralelně k rezistoru připojeny dvě antiparalelně zapojené polovodičové diody.



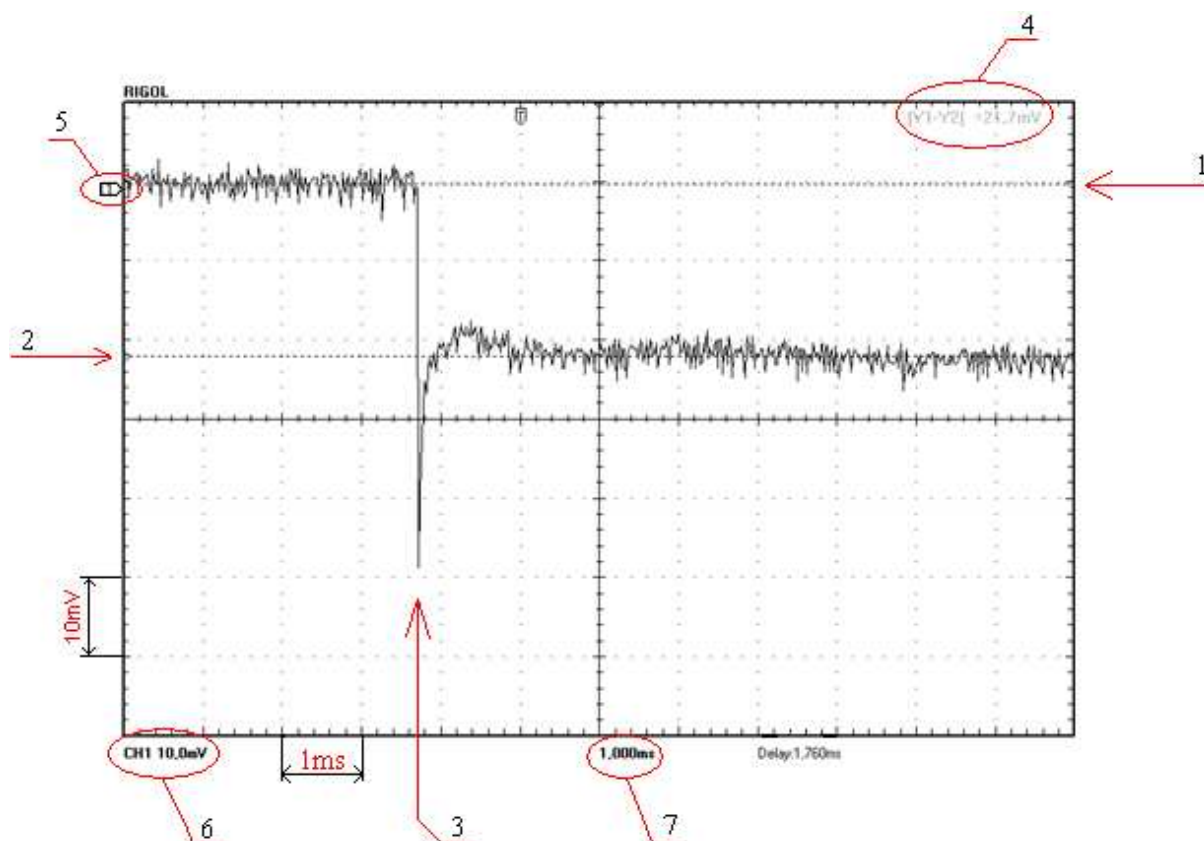
obr. 7 Rezistor, čerpáno z [4]

Ke sledování a zaznamenávání průběhu napětí při elektrostatickém zvlákňování byl použit digitální osciloskop Rigol DS1000 (obr. 8). Tento měřicí přístroj slouží k zobrazování průběhů napěťových signálů. Používá diskrétní hodnoty ke každému vzorku napětí. Oproti starším analogovým typům osciloskopů bylo možno Rigol DS1000 připojit k notebooku a ukládat a zobrazovat naměřená data na monitoru. Další výhodou těchto digitálních přístrojů je jejich vnitřní paměť, která slouží k uchovávání naměřených výsledků při absenci osobního počítače či USB disku.



obr.8 Osciloskop, [vlastní]

Po připojení osciloskopu do obvodu se musely provést následující kroky. Důležité bylo nastavení tzv. impulsní volby, aby se na obrazovce nezobrazoval aktuální průběh napětí, nýbrž impuls, který nastane po zapnutí zdroje vysokého napětí. Dále bylo zapotřebí zvolit hodnotu tzv. aktivačního napětí, které osciloskop bere jako přibližnou hodnotu počátečního napětí. Experimentálně bylo zjištěno optimální nastavení vzorkování časové (horizontální) a napětíové (vertikální) osy.



1 – počáteční hodnota napětí (Y1)

5 – přednastavená hodnota aktivačního napětí

2 – konečná hodnota napětí (Y2)

6 – citlivost stupnice napětí (vertikální)

3 – impuls vyvolaný počátkem zvláknování

7 – citlivost časové osy (horizontální)

4 – difference napětí (Y1,Y2)

obr.9 Vzorová obrazovka osciloskopu s legendou

Pro přívod polymerního roztoku byl použit mikrodávkoč značky Hamilton (obr. 10). Jehla tohoto dávkoče sloužila též jako anoda elektrického obvodu.



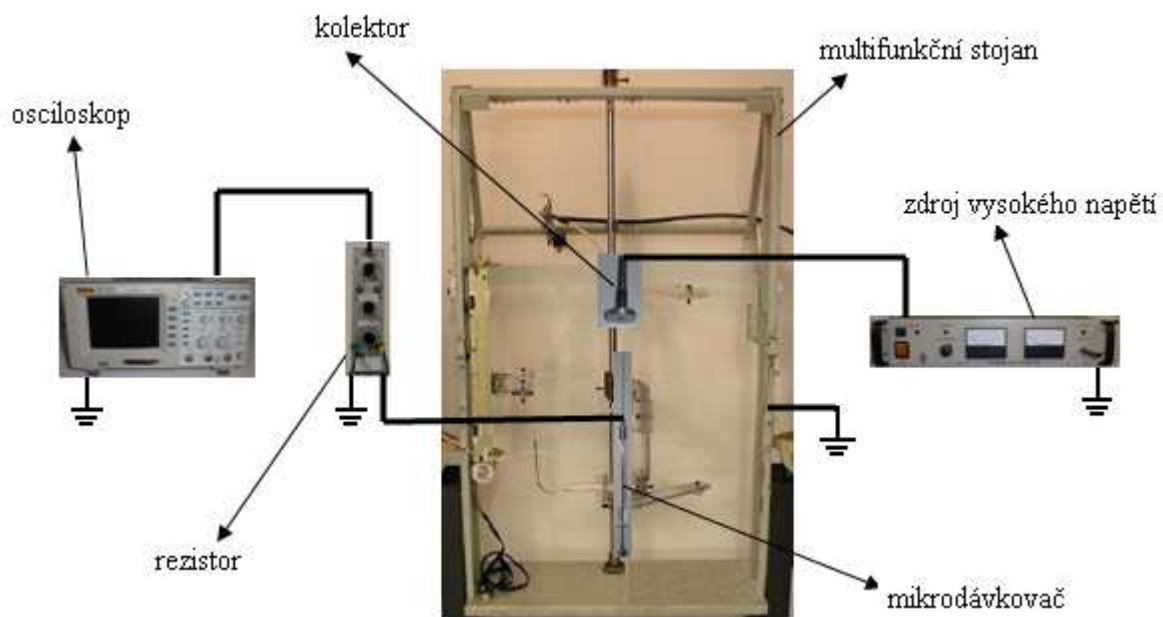
obr.10 Mikrodávkoč Hamilton, [vlastní]

Ve vzdálenosti 55mm od hrotu jehly se nacházel duralový kruhový kolektor o průměru 28mm (obr. 11), který byl připojen k zápornému zdroji napětí.

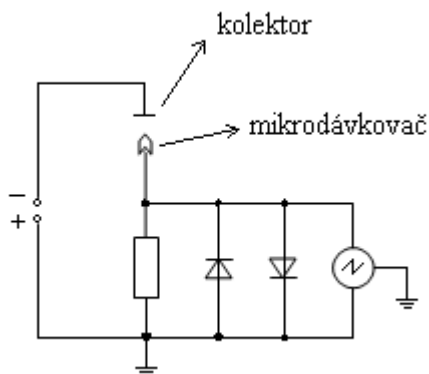


obr. 11 Kolektor, [vlastní]

Všechny tyto prvky byly zapojeny do obvodu následujícím způsobem:



obr.12 Schéma obvodu, [vlastní]



obr. 13 Elektrické schéma zapojení, [vlastní]

2.2 Vlastní měření

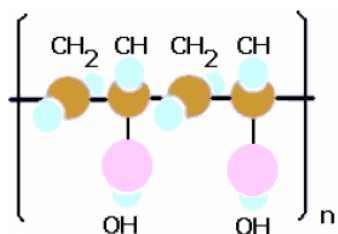
Postup při měření spočíval v několika krocích. Na začátku byla příprava polymerních roztoků zvolených koncentrací, která probíhala v chemické laboratoři KNT následujícím způsobem. Byl oddělen vzorek polymeru, zjistila se jeho hmotnost a podle rovnice $m_1 \cdot w_1 = m_2 \cdot w_2$ se dopočítalo, kolik bylo zapotřebí přidat rozpouštědla, aby měl výsledný roztok požadovanou koncentraci. Poté se roztok vložil na 24 hodin na míchací zařízení, aby byl polymer řádně rozpuštěný.

Vlastní experiment se prováděl následujícím způsobem. Připravený roztok se nasál do injekční stříkačky, která se připevnila na měřicí stojan (viz obr. 12). Na hrotu jehly se vytvořila kapka polymerního roztoku o objemu cca 1 μ l. Postupně se zvyšovalo napětí, až došlo k vytvoření jednoho samostatného Taylorova kužele a plynulému zvláknění roztoku. Takto se stanovila hodnota přiváděného napětí pro daný polymer. Následovalo několik přípravných pokusů zvláknění, sloužící k optimálnímu nastavení osciloskopu. Po zvláknění kapky polymeru se vždy musel vypnout zdroj vysokého napětí, vybit zbylou elektrostatickou energií pomocí uzemněného vodiče a důkladně očistit plochu kolektoru i hrot jehly, aby byly zachovány stejné počáteční podmínky pro každé následující měření.

Zjišťovaný elektrický proud, který prochází vláknem polymeru, se vypočítal z Ohmova zákona $I = \frac{U}{R}$, kde za U byl dosazen úbytek napětí zjištěný osciloskopem a za R konstantní hodnota rezistoru 11340 Ω . Z jednotlivých měření se podle vzorce $\bar{I} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i$ vypočítala průměrná hodnota proudu. Výpočet chyby opakovaného měření se provedl pomocí vzorce $\Delta \bar{I} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$, kde směrodatná odchylka σ odpovídá vzorci $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}$.

2.2.1 Měření s PVA

Polyvinylalkohol je ve vodě rozpustný, syntetický polymer vyrobený hydrolýzou polyvinylacetátu v kyselém nebo alkalickém prostředí, např. v methanolu. Je to jeden ze snadno zvláknitelných polymerů, proto je také použit v tomto výzkumu. Při jeho zpracování se neuvolňují žádné toxické plyny, které by škodily lidskému organismu při práci v laboratoři bez speciálního odvětrávacího zařízení. Jako základní polymer byl použit 16% roztok dodávaný firmou Novácké chemické závody.



obr.14 Chemická struktura PVA, čerpáno z [10]

Po několika dnech zkušebních měření, bylo dne 9.2.2009 započato zjišťování průběhu elektrického proudu při elektrostatickém zvlákňování polyvinylalkoholu (PVA). Koncentrace prvního roztoku byla zvolena na 16%. Po dobu měření se teplota v laboratoři pohybovala v rozmezí $19 \pm 1^\circ\text{C}$, relativní vlhkost vzduchu $38 \pm 2\%$. Hodnota přiváděného napětí byla stanovena na -25kV.

Tab. 1 16% PVA

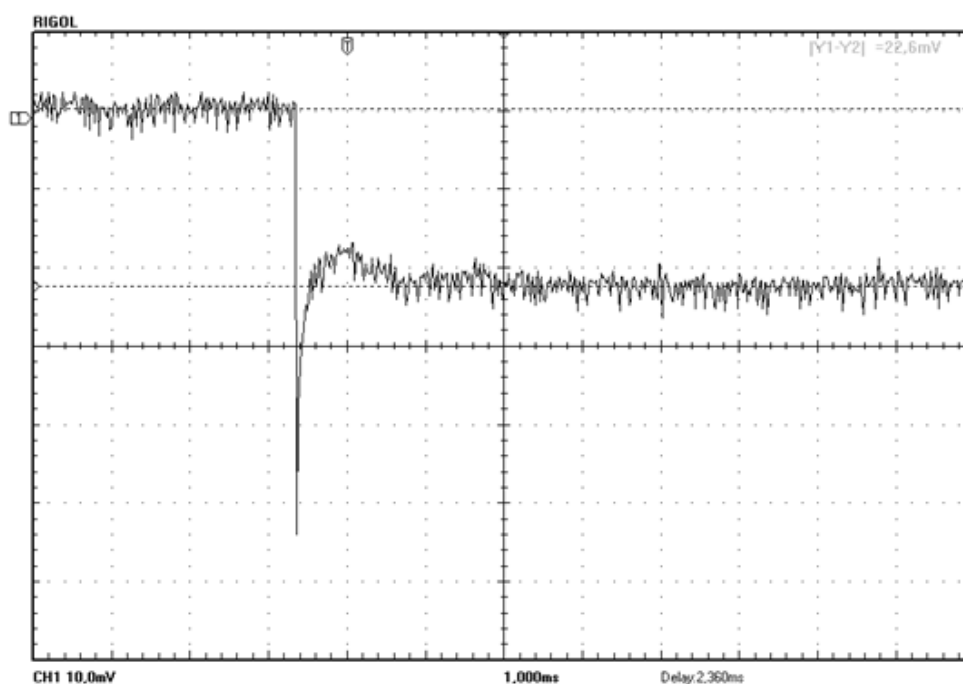
$\Delta U[\text{mV}]$	19,5	23,5	23,8	22,9	23,5	22,6	22,9	22,3	21,7	19,2
$I_i[\mu\text{A}]$	1,720	2,072	2,099	2,019	2,072	1,993	2,019	1,966	1,914	1,693

Výpočet: $\bar{I} = 1,957 \mu\text{A}$

$\Delta \bar{I} = 0,043 \mu\text{A}$

$\sigma = 0,136$

$\bar{I} = 1,957 \pm 0,043 \mu\text{A}$



obr. 15 Obrazovka osciloskopu při zvlákňování 16% roztoku PVA

Na obrázku 15 je uveden jeden ze zachycených impulsů při zvlákňování 16% PVA. Po získání deseti hodnot napětí bylo celé dávkovací zařízení vyprázdněno a důkladně vyčištěno. Pokračovalo se za stejných podmínek s 14% PVA.

Tab. 2 14% PVA

$\Delta U[\text{mV}]$	28,5	30,3	28,2	27,3	25,5	25,8	24,9	23,4	24,3	26,1
$I_i[\mu\text{A}]$	2,513	2,672	2,487	2,407	2,249	2,275	2,196	2,063	2,143	2,302

Výpočet: $\bar{I} = 2,331\mu\text{A}$ $\Delta\bar{I} = 0,056\mu\text{A}$ $\sigma = 0,178$ $\bar{I} = 2,331 \pm 0,056\mu\text{A}$

Tab. 3 12% PVA

$\Delta U[\text{mV}]$	26,7	24,6	19,5	26,7	23,1	21	19,8	21,9	23,7	25,8
$I_i[\mu\text{A}]$	2,354	2,169	1,720	2,354	2,037	1,852	1,746	1,931	2,090	2,275

Výpočet: $\bar{I} = 2,053\mu\text{A}$ $\Delta\bar{I} = 0,071\mu\text{A}$ $\sigma = 0,225$ $\bar{I} = 2,053 \pm 0,071\mu\text{A}$

Dne 10.2.2009 pokračovalo měření dle stejných pravidel s koncentracemi PVA 10, 8 a 6%. Teplota v laboratoři byla $18 \pm 1^\circ\text{C}$, relativní vlhkost vzduchu $39 \pm 2\%$. Přiváděné napětí zůstalo na hodnotě -25kV.

Tab. 4 10% PVA

$\Delta U[\text{mV}]$	13,5	13,2	12	11,4	14,7	15,6	12	15,3	15,6	13,5
$I_i[\mu\text{A}]$	1,190	1,164	1,058	1,005	1,296	1,376	1,058	1,349	1,376	1,190

Výpočet: $\bar{I} = 1,206\mu\text{A}$ $\Delta\bar{I} = 0,041\mu\text{A}$ $\sigma = 0,131$ $\bar{I} = 1,206 \pm 0,041\mu\text{A}$

Tab. 5 8% PVA

$\Delta U[\text{mV}]$	10,2	9,3	8,7	10,2	11,1	9,9	9,6	9	11,4	11,1
$I_i[\mu\text{A}]$	0,899	0,820	0,767	0,899	0,979	0,873	0,847	0,794	1,005	0,979

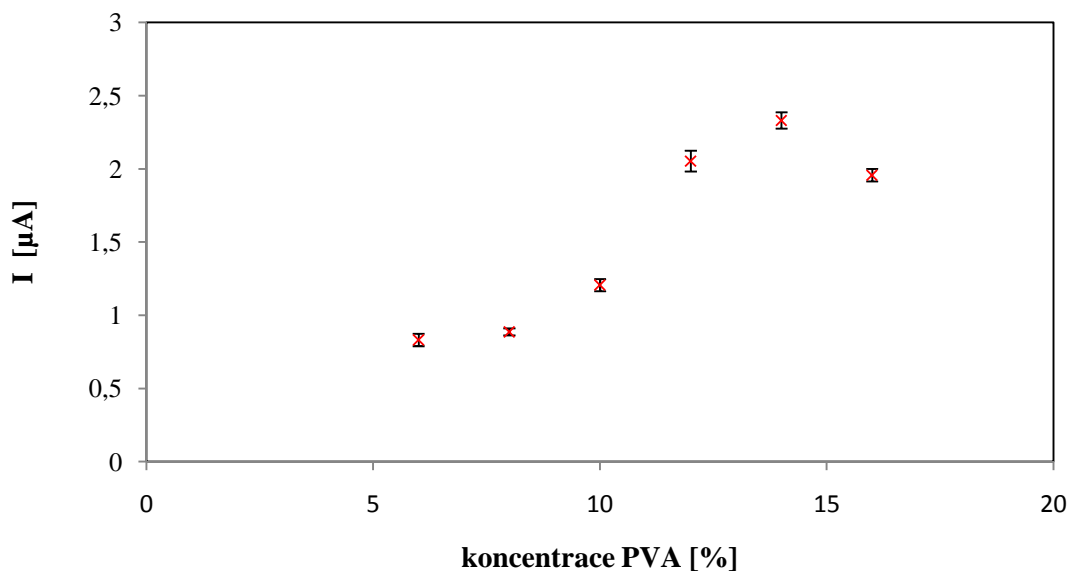
Výpočet: $\bar{I} = 0,886\mu\text{A}$ $\Delta\bar{I} = 0,024\mu\text{A}$ $\sigma = 0,077$ $\bar{I} = 0,886 \pm 0,024\mu\text{A}$

Tab. 6 6% PVA

$\Delta U[\text{mV}]$	10,5	12,1	9,1	6	9,3	8,5	9,1	9	10,5	10,2
$I_i[\mu\text{A}]$	0,926	1,067	0,802	0,529	0,820	0,750	0,802	0,794	0,926	0,899

Výpočet: $\bar{I} = 0,832\mu\text{A}$ $\Delta\bar{I} = 0,042\mu\text{A}$ $\sigma = 0,134$ $\bar{I} = 0,832 \pm 0,042\mu\text{A}$

Graf, uvedený na obrázku 16, znázorňuje data získaná při testování polyvinylalkoholu. Oproti předpokladu se hodnoty proudu lišily minimálně u nízkých koncentrací a prudký nárůst proudu nastal až mezi deseti a dvanácti procentním roztokem.



obr. 16 Závislost velikosti proudu na koncentraci PVA

2.2.2 Měření s LL12

Následně po polyvinylalkoholu (PVA), rozpustného ve vodě, byly dále testovány elektrostatickým zvlákňováním polymery rozpustné v nevodných rozpouštědlech. Pod pracovním názvem LL12 se skrývá jeden z polymerů vyvinutých na Ústavu makromolekulární chemie v Praze. Cílem je nalézt vhodný materiál pro přípravu velmi jemných vláken k lékařskému využití, především pro antibakteriální či selektivní filtraci, obvazy pro kožní problémy a popáleniny nebo pro tvorbu

podpůrných tkáňových struktur (scaffolds). Ve srovnání s běžným hydrofobním materiálem, má tento polymer dobrou rozpustnost v ethanolu, nebo v ethanolicko-vodném roztoku, podle obsahu monomeru HEMA. Jedná se o biokompatibilní polymery založené na 2-hydroxyethyl methakrylátu (HEMA):



Pro náš experiment byly připraveny koncentrace v rozmezí 6 – 20%. Započalo se s nejhustším roztokem dne 12.2.2009 při teplotě v laboratoři $19\pm 1^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti vzduchu $38\pm 2\%$. Při několika zkušebních měření bylo optimální zvlákňovací napětí stanoveno na -30kV.

Tab. 7 20% LL12

$\Delta U[\text{mV}]$	15,3	18,9	19,5	19,2	21,3	21,3	17,7	16,2	17,4	15,6
$I_i[\mu\text{A}]$	1,349	1,667	1,720	1,693	1,878	1,878	1,561	1,429	1,534	1,376

Výpočet: $\bar{I} = 1,608\mu\text{A}$

$\Delta\bar{I} = 0,058\mu\text{A}$

$\sigma = 0,182$

$\bar{I} = 1,608 \pm 0,058\mu\text{A}$

Dále se vždy po důkladném vyprázdnění a vyčištění dávkovacího zařízení pokračovalo za stejných podmínek v dalších koncentracích.

Tab. 8 18% LL12

$\Delta U[\text{mV}]$	16,6	16,3	15,3	13,6	11,8	12,1	12	12	11,2	12,1
$I_i[\mu\text{A}]$	1,464	1,437	1,349	1,199	1,041	1,067	1,058	1,058	0,988	1,067

Výpočet: $\bar{I} = 1,173\mu\text{A}$

$\Delta\bar{I} = 0,053\mu\text{A}$

$\sigma = 0,169$

$\bar{I} = 1,173 \pm 0,053\mu\text{A}$

Tab. 9 16% LL12

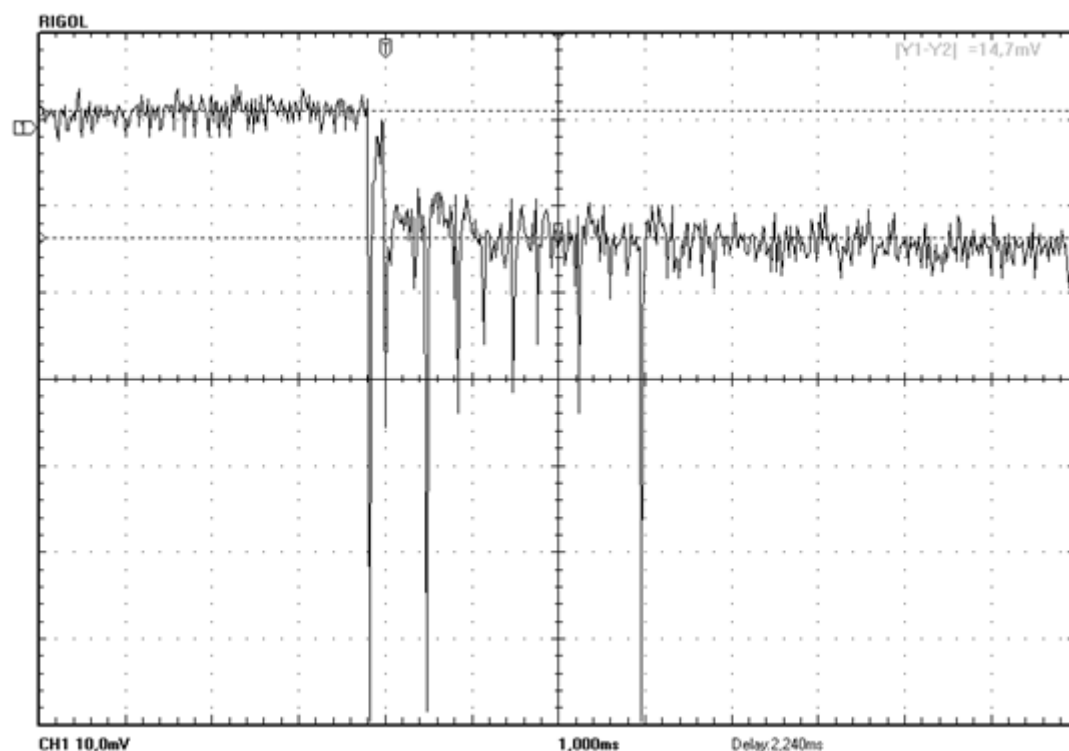
$\Delta U[\text{mV}]$	18	16,8	18,4	13,8	14,7	16,2	17,8	13,9	17,4	14,7
$I_i[\mu\text{A}]$	1,587	1,481	1,623	1,217	1,296	1,429	1,570	1,226	1,534	1,296

Výpočet: $\bar{I} = 1,426\mu\text{A}$

$\Delta\bar{I} = 0,047\mu\text{A}$

$\sigma = 0,148$

$\bar{I} = 1,426 \pm 0,047\mu\text{A}$



obr. 17 Obrazovka osciloskopu při zvlákňování LL12

Na obrázku 17 je zaznamenáný jeden z charakteristických impulsů roztoku LL12, kde vidíme zpočátku výstavbu několika Taylorových kuželů před plynulým zvlákněním objemu polymeru.

Tab. 10 14% LL12

$\Delta U[\text{mV}]$	22,2	21	19,8	21	22,8	20,1	23,4	23,7	20,7	23,4
$I_i[\mu\text{A}]$	1,958	1,852	1,746	1,852	2,011	1,772	2,063	2,090	1,825	2,063

Výpočet: $\bar{I} = 1,923\mu\text{A}$

$\Delta\bar{I} = 0,039\mu\text{A}$

$\sigma = 0,122$

$\bar{I} = 1,923 \pm 0,039\mu\text{A}$

Tab. 11 12% LL12

$\Delta U[\text{mV}]$	13,8	13,5	17,7	10,2	9,9	11,7	13,5	11,7	14,7	13,2
$I_i[\mu\text{A}]$	1,217	1,190	1,561	0,899	0,873	1,032	1,190	1,032	1,296	1,164

Výpočet: $\bar{I} = 1,146\mu\text{A}$

$\Delta\bar{I} = 0,061\mu\text{A}$

$\sigma = 0,191$

$\bar{I} = 1,146 \pm 0,061\mu\text{A}$

Tab. 12 10% LL12

$\Delta U[\text{mV}]$	7,5	9,3	9,3	6,9	8,4	6,6	8,7	8,7	6,6	7,4
$I_i[\mu\text{A}]$	0,661	0,820	0,820	0,608	0,741	0,582	0,767	0,767	0,582	0,653

Výpočet: $\bar{I} = 0,701\mu\text{A}$ $\Delta\bar{I} = 0,028\mu\text{A}$ $\sigma = 0,089$ $\bar{I} = 0,701 \pm 0,028\mu\text{A}$

Tab. 13 8% LL12

$\Delta U[\text{mV}]$	4,6	6,6	6,6	6,4	4	5,2	6	6,3	7,9	8,5
$I_i[\mu\text{A}]$	0,406	0,582	0,582	0,564	0,353	0,459	0,529	0,556	0,697	0,750

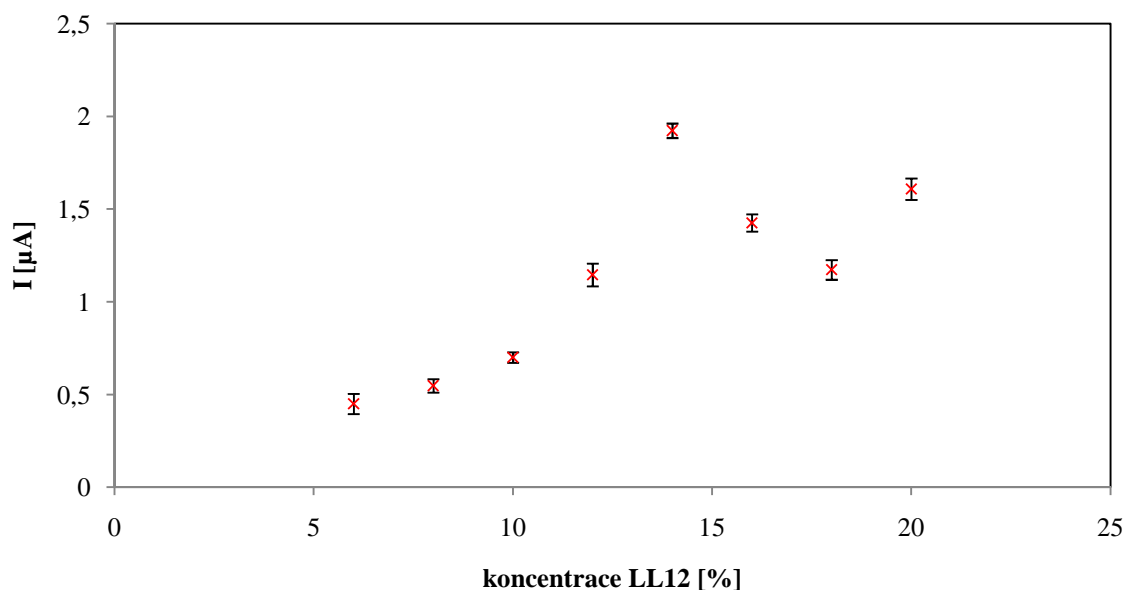
Výpočet: $\bar{I} = 0,548\mu\text{A}$ $\Delta\bar{I} = 0,036\mu\text{A}$ $\sigma = 0,115$ $\bar{I} = 0,548 \pm 0,036\mu\text{A}$

Tab. 14 6% LL12

$\Delta U[\text{mV}]$	6,7	9	4	3,7	6,6	4,3	3,1	2,7	6,7	4,2
$I_i[\mu\text{A}]$	0,591	0,794	0,353	0,326	0,582	0,379	0,273	0,238	0,591	0,370

Výpočet: $\bar{I} = 0,449\mu\text{A}$ $\Delta\bar{I} = 0,054\mu\text{A}$ $\sigma = 0,171$ $\bar{I} = 0,449 \pm 0,054\mu\text{A}$

Zvláknování polymeru LL12 mělo velice podobný průběh s polyvinylalkoholem. Nejdříve pomalý nárůst proudu při nižších koncentracích, maximum při čtrnácti procentním roztoku a opět mírný pokles. Jelikož byla k dispozici širší škála koncentrací, zaznamenali jsme při dvaceti procentním roztoku opět mírné zvýšení procházejícího proudu.



obr. 18 Závislost velikosti proudu na koncentraci LL12

2.2.3 Měření s LL7

Dalším testovaným materiálem, rozpustným v ethanolicko-vodném rozpouštědle, byl biokompatibilní kopolymer HEMA/EOEMA, s pracovním názvem LL7. Od předchozího LL12 se liší obsahem komonomeru HEMA, proto je více hydrofilní a ve vodě tudíž více bobtná. Jeho strukturní vzorec se dá zapsat následovně:



Připraveno bylo opět osm koncentrací v rozmezí 6 – 20%. Měření bylo prováděno ve dnech 16. a 17.2.2009 při teplotě v laboratoři $18 \pm 1^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti vzduchu $38 \pm 2\%$. Při přípravných pokusech bylo přiváděné napětí stanoveno na -28kV.

Tab. 15 20% LL7

$\Delta U[\text{mV}]$	16,3	12,4	11,4	12,3	7,9	13,6	9,4	12,4	13	15,1
$I_i[\mu\text{A}]$	1,437	1,093	1,005	1,085	0,697	1,199	0,829	1,093	1,146	1,332

Výpočet: $\bar{I} = 1,092 \mu\text{A}$

$\Delta \bar{I} = 0,065 \mu\text{A}$

$\sigma = 0,206$

$\bar{I} = 1,092 \pm 0,065 \mu\text{A}$

Tab. 16 18% LL7

$\Delta U[\text{mV}]$	9,3	7,5	8,8	7,5	8,7	8,1	11,2	9,9	10,3	10,6
$I_i[\mu\text{A}]$	0,820	0,661	0,776	0,661	0,767	0,714	0,988	0,873	0,908	0,935

Výpočet: $\bar{I} = 0,811\mu\text{A}$ $\Delta\bar{I} = 0,034\mu\text{A}$ $\sigma = 0,108$ $\bar{I} = 0,811 \pm 0,034\mu\text{A}$

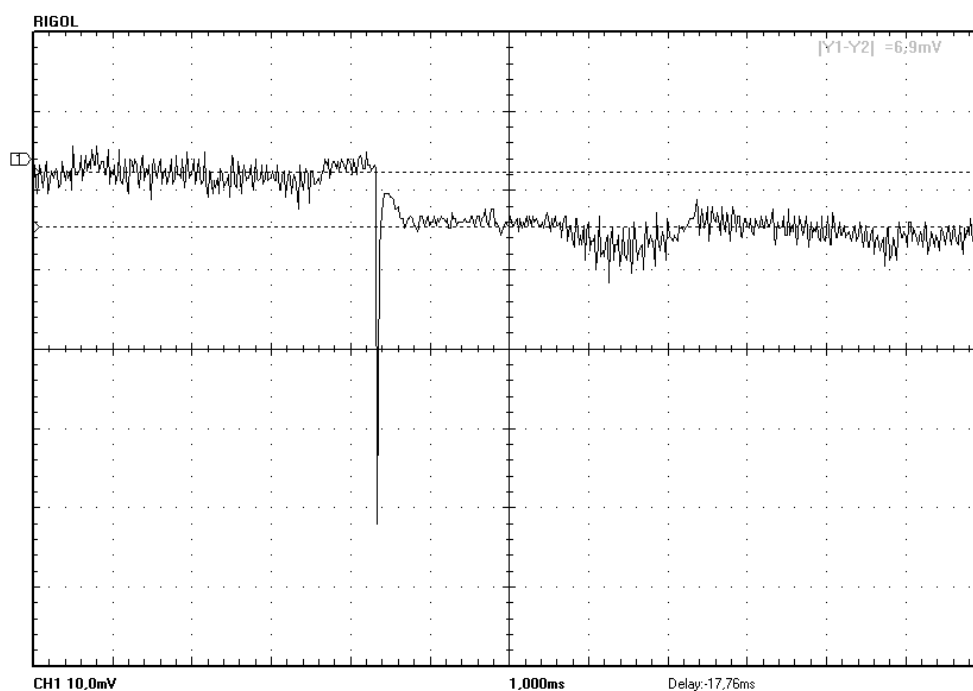
Tab. 17 16% LL7

$\Delta U[\text{mV}]$	8,4	7,6	9	7	7,9	8,1	7,9	8,7	9,1	7,2
$I_i[\mu\text{A}]$	0,741	0,670	0,794	0,617	0,697	0,714	0,697	0,767	0,802	0,635

Výpočet: $\bar{I} = 0,713\mu\text{A}$ $\Delta\bar{I} = 0,019\mu\text{A}$ $\sigma = 0,061$ $\bar{I} = 0,713 \pm 0,019\mu\text{A}$

Tab. 18 14% LL7

$\Delta U[\text{mV}]$	7,2	7,9	7,3	10,2	9,9	9,6	7,9	6,9	8,4	6,4
$I_i[\mu\text{A}]$	0,635	0,697	0,644	0,899	0,873	0,847	0,697	0,608	0,741	0,564

Výpočet: $\bar{I} = 0,721\mu\text{A}$ $\Delta\bar{I} = 0,035\mu\text{A}$ $\sigma = 0,111$ $\bar{I} = 0,721 \pm 0,035\mu\text{A}$ 

obr. 19 Obrazovka osciloskopu při zvlákňování LL7

Obrázek 19 znázorňuje zachycení jednoho z průběhů při zvlákňování LL7, konkrétně čtrnácti procentního roztoku. Při zvlákňování tohoto polymeru docházelo k častému elektrosprayingu a samotné zvlákňování neprobíhalo vždy tak kontinuálně, jako tomu bylo u předešlých roztoků. Tomu nasvědčuje větší kolísání napětí před i po tvorbě Taylorova kužele.

Tab. 19 12% LL7

$\Delta U[\text{mV}]$	6,3	6,3	7,5	4,9	6,9	5,7	5,8	4,6	4,8	6,7
$I_i[\mu\text{A}]$	0,556	0,556	0,661	0,432	0,608	0,503	0,511	0,406	0,423	0,591

$$\begin{aligned} \text{Výpočet: } \bar{I} &= 0,525 \mu\text{A} & \Delta \bar{I} &= 0,026 \mu\text{A} \\ \sigma &= 0,081 & \bar{I} &= 0,525 \pm 0,026 \mu\text{A} \end{aligned}$$

Tab. 20 10% LL7

$\Delta U[\text{mV}]$	4,2	5,4	3,9	4,6	4,2	3,6	4,6	3,9	4,8	4,6
$I_i[\mu\text{A}]$	0,370	0,476	0,344	0,406	0,370	0,317	0,406	0,344	0,423	0,406

$$\begin{aligned} \text{Výpočet: } \bar{I} &= 0,386 \mu\text{A} & \Delta \bar{I} &= 0,014 \mu\text{A} \\ \sigma &= 0,044 & \bar{I} &= 0,386 \pm 0,014 \mu\text{A} \end{aligned}$$

Tab. 21 8% LL7

$\Delta U[\text{mV}]$	4,8	4,5	5,2	4,3	5,1	4,2	4,2	3,9	3,7	5,7
$I_i[\mu\text{A}]$	0,423	0,397	0,459	0,379	0,450	0,370	0,370	0,344	0,326	0,503

$$\begin{aligned} \text{Výpočet: } \bar{I} &= 0,402 \mu\text{A} & \Delta \bar{I} &= 0,017 \mu\text{A} \\ \sigma &= 0,053 & \bar{I} &= 0,402 \pm 0,017 \mu\text{A} \end{aligned}$$

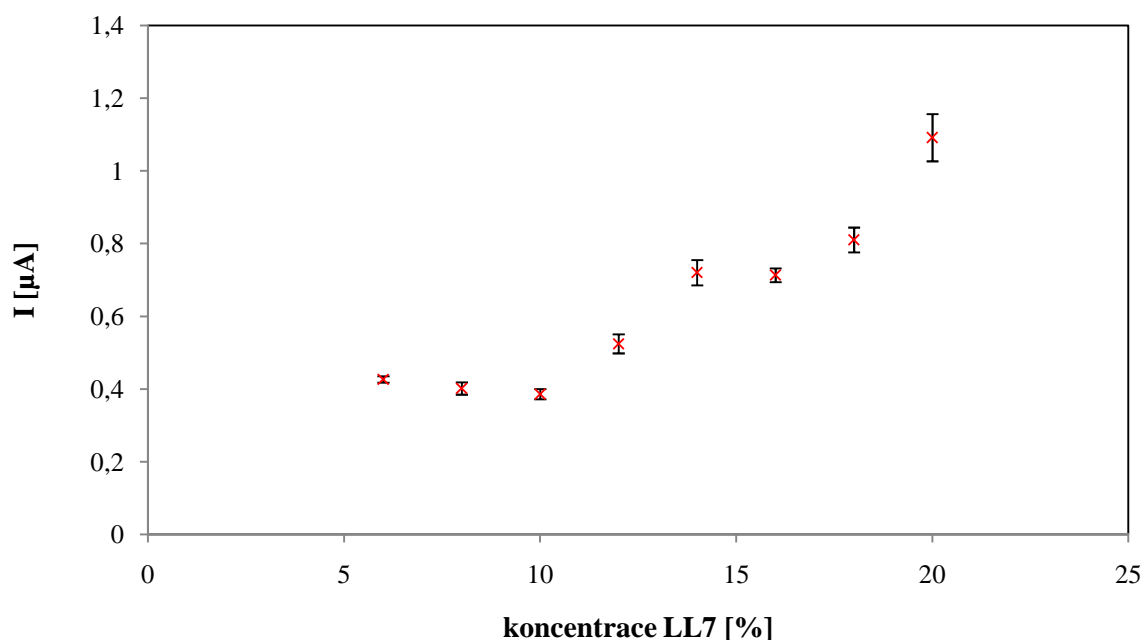
Tab. 21 6% LL7

$\Delta U[\text{mV}]$	5,1	4,8	4,6	5,2	4,9	5,4	4,8	4,2	4,9	4,5
$I_i[\mu\text{A}]$	0,450	0,423	0,406	0,459	0,432	0,476	0,423	0,370	0,432	0,397

$$\begin{aligned} \text{Výpočet: } \bar{I} &= 0,427 \mu\text{A} & \Delta \bar{I} &= 0,009 \mu\text{A} \\ \sigma &= 0,029 & \bar{I} &= 0,427 \pm 0,009 \mu\text{A} \end{aligned}$$

Hodnoty proudu získané při zvlákňování polymeru LL7 byly téměř nejnižší ze všech testovaných polymerů. Nejdříve jsme zaznamenali mírný pokles proudu při vzrůstající koncentraci

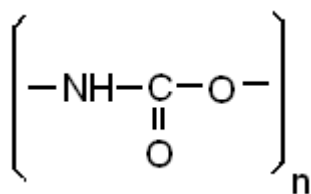
a při 12% procentním roztoku proud začal narůstat. Další pokles nastal u šestnácti procentního roztoku a poté proud opět narůstal. Všechny změny byly velice mírné, razantnější nárůst nastal až u nejkonzentrovanejšího roztoku, čímž se tento polymer nápadně podobá předchozímu polymeru LL12.



obr. 20 Závislost velikosti proudu na koncentraci LL7

2.2.4 Měření s PUR

Dalším zvoleným, ve vodě nerozpustným polymerem byl Laritan, dodávaný firmou COIM. Vyrábí se z izokyanátů, nejčastěji aromatických, které jsou látkami velmi reaktivními a jsou schopny reagovat s libovolnou sloučeninou obsahující tzv. pohyblivý vodík [2]. Díky kyslíku v hlavním řetězci mají nižší teplotu tání např. oproti polyamidům, jsou ohebnější a odolné vůči zmýdelnění alkáliemi nebo kyselinami. Největší oblast použití zaujímají polyuretanové pěny, známé pod obchodním názvem Molitan. Vláknotvorné polymery se připravují z diizokyanátů a diolů. Mezi jejich vlastnosti patří obtížná barvitelnost a snadno se nabíjejí statickou elektřinou.



obr. 21 strukturní vzorec PUR, [vlastní]

Pro přípravu škály koncentrací polyuretanu byl jako rozpouštědlo použit Dimethyl formamid (C_3H_7NO) od firmy Penta. Testován byl PUR s obsahem soli 1,2% . Měření probíhalo ve dnech 23. a 24.2.2009, teplota v laboratoři zůstávala $19 \pm 1^\circ C$, relativní vlhkost vzduchu $37 \pm 2\%$. Nejoptimálnější napětí pro zvlákňování bylo stanoveno na -25kV.

Tab. 22 18% PUR

$\Delta U[mV]$	10,8	10,2	11,7	13,5	12,4	12,9	11	10,5	10,1	11,8
$I_i[\mu A]$	0,952	0,899	1,032	1,190	1,093	1,138	0,970	0,926	0,891	1,041

$$\begin{aligned} \text{Výpočet: } \bar{I} &= 1,013 \mu A & \Delta \bar{I} &= 0,031 \mu A \\ \sigma &= 0,098 & \bar{I} &= 1,013 \pm 0,031 \mu A \end{aligned}$$

Tab. 23 15% PUR

$\Delta U[mV]$	14,7	12,4	13,4	12,9	13,3	13	13,3	12,9	13	14,2
$I_i[\mu A]$	1,296	1,093	1,182	1,138	1,173	1,146	1,173	1,138	1,146	1,252

$$\begin{aligned} \text{Výpočet: } \bar{I} &= 1,174 \mu A & \Delta \bar{I} &= 0,018 \mu A \\ \sigma &= 0,056 & \bar{I} &= 1,174 \pm 0,018 \mu A \end{aligned}$$

Tab. 24 13% PUR

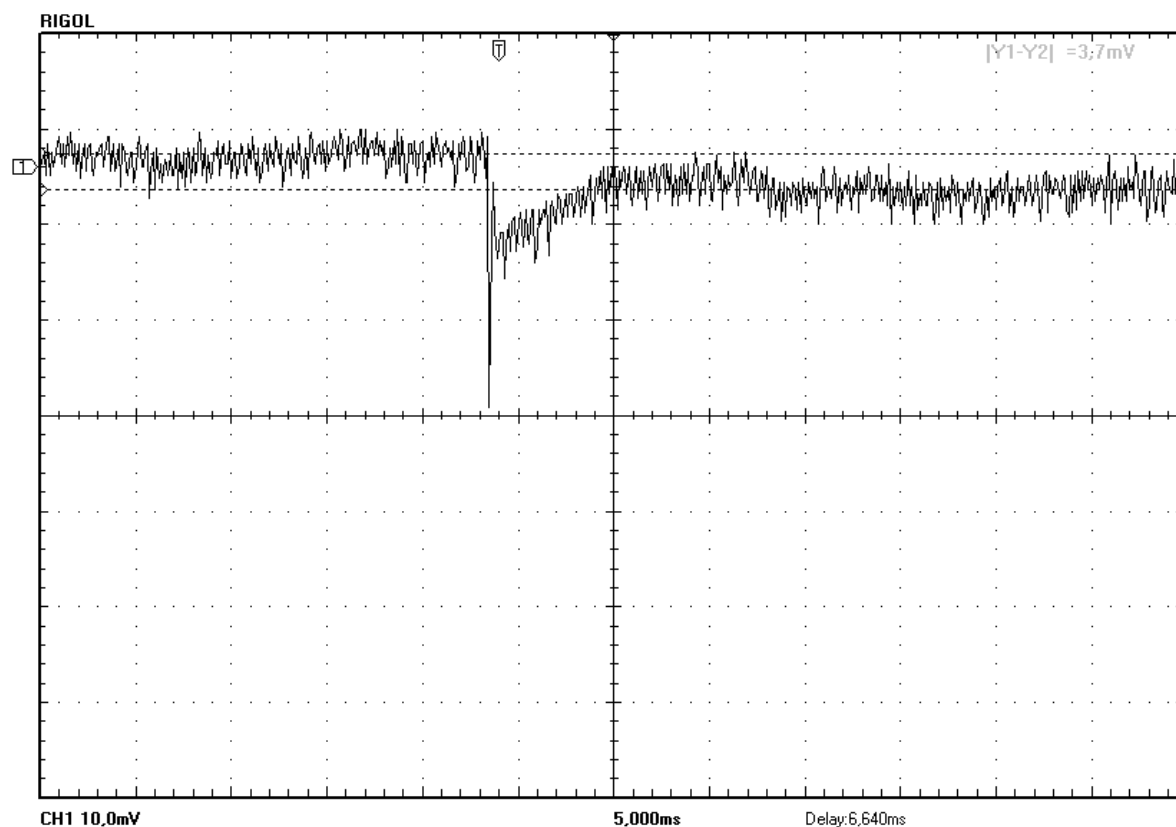
$\Delta U[mV]$	6,6	6,4	6,1	8,2	8,7	8,8	6,9	6,7	6,7	7,5
$I_i[\mu A]$	0,582	0,564	0,538	0,723	0,767	0,776	0,608	0,591	0,591	0,661

$$\begin{aligned} \text{Výpočet: } \bar{I} &= 0,641 \mu A & \Delta \bar{I} &= 0,026 \mu A \\ \sigma &= 0,082 & \bar{I} &= 0,641 \pm 0,026 \mu A \end{aligned}$$

Tab. 25 10% PUR

$\Delta U[mV]$	3,7	3,3	4	5,2	4,6	3,7	5,2	5,1	3,3	3
$I_i[\mu A]$	0,326	0,291	0,353	0,459	0,406	0,326	0,459	0,450	0,291	0,265

$$\begin{aligned} \text{Výpočet: } \bar{I} &= 0,362 \mu A & \Delta \bar{I} &= 0,022 \mu A \\ \sigma &= 0,071 & \bar{I} &= 0,362 \pm 0,022 \mu A \end{aligned}$$



obr.22 Obrazovka osciloskopu při zvlákňování PUR

Impuls zachycený na obrázku 22 je ze zvlákňování deseti procentního roztoku PUR. Charakteristickým znakem pro všechny koncentrace polyuretanu byl relativně malý hrot impulsu, zde cca do 30mV.

Tab. 26 8% PUR

$\Delta U[\text{mV}]$	3,6	2,4	3,3	3,6	3,4	4	3,7	3,7	3	2,4
$I_i[\mu\text{A}]$	0,317	0,212	0,291	0,317	0,300	0,353	0,326	0,326	0,265	0,212

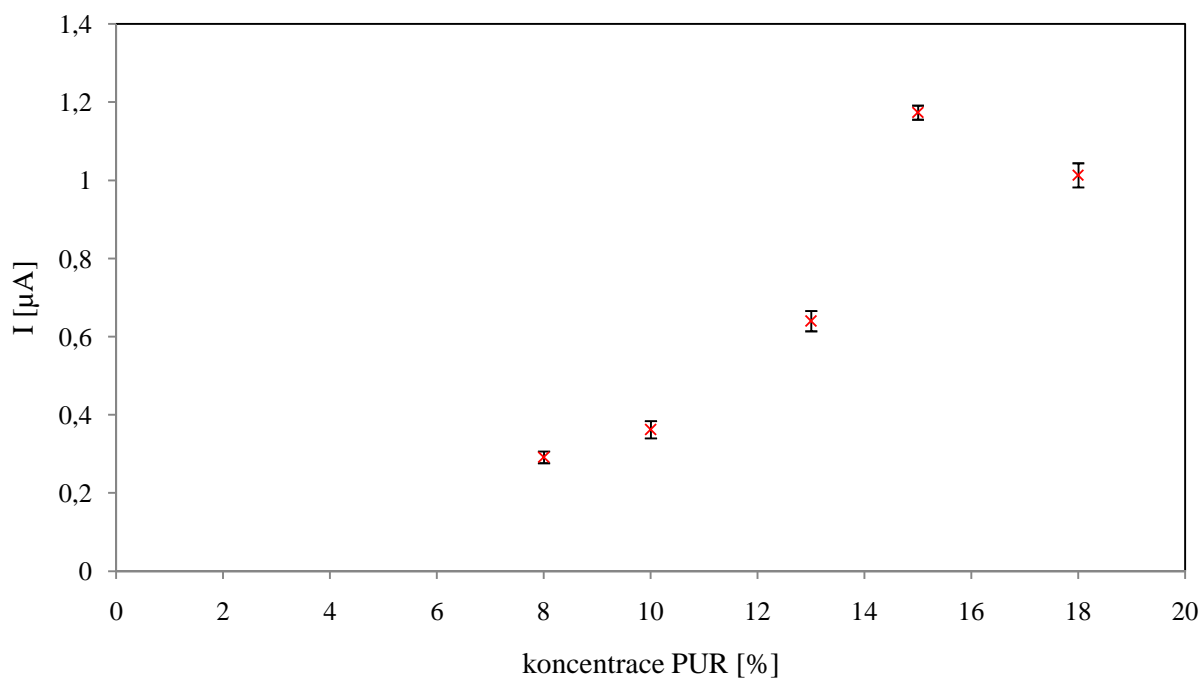
Výpočet: $\bar{I} = 0,292\mu\text{A}$

$\Delta\bar{I} = 0,015\mu\text{A}$

$\sigma = 0,046$

$\bar{I} = 0,292 \pm 0,015\mu\text{A}$

Průběh proudu při zvlákňování polyuretanu se opět nijak výrazně neodlišoval od předchozích polymerů. Pozvolné zvyšování proudu u nižších koncentrací, strmější průběh před dosažením maxima u patnácti procentního roztoku a následný mírný pokles.



obr. 23 Závislost velikosti proudu na koncentraci PUR

2.3 Doprovodný experiment

Doprovodný experiment spočíval ve zkoumání, jaký vliv má obsah soli v polyuretanovém roztoku na velikost protékajícího proudu polymerem při elektrostatickém zvlákňování. Byly použity tři patnácti procentní roztoky s obsahem soli 0,5; 0,8 a 1,2%. Měření probíhalo dne 26.2.2009, v laboratoři byla teplota $20 \pm 1^\circ\text{C}$ a relativní vlhkost vzduchu $38 \pm 2\%$. Přiváděné napětí bylo nastaveno na -25kV.

Výsledky z měření 15% PUR s obsahem soli 0,5 a 0,8 % :

Tab. 27 15% PUR – 0,5% soli

$\Delta U[\text{mV}]$	12	9,4	13	9,6	11,2	12,4	13	10	12	9,7
$I_i[\mu\text{A}]$	1,058	0,829	1,146	0,847	0,988	1,093	1,146	0,882	1,052	0,855

Výpočet: $\bar{I} = 0,991 \mu\text{A}$

$\Delta \bar{I} = 0,041 \mu\text{A}$

$\sigma = 0,127$

$\bar{I} = 0,991 \pm 0,041 \mu\text{A}$

Tab. 28 15% PUR – 0,8% soli

$\Delta U[\text{mV}]$	13	11,7	12,1	10,2	13,3	12	13,2	13,3	12,3	13,6
$I_i[\mu\text{A}]$	1,146	1,032	1,067	0,899	1,173	1,058	1,164	1,173	1,085	1,199

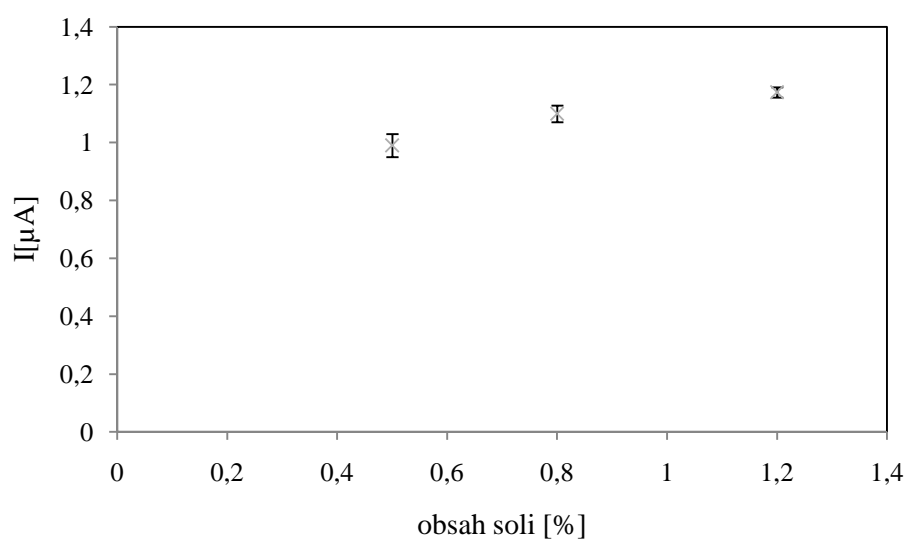
Výpočet: $\bar{I} = 1,099 \mu\text{A}$

$\Delta \bar{I} = 0,029 \mu\text{A}$

$\sigma = 0,098$

$\bar{I} = 1,099 \pm 0,029 \mu\text{A}$

Hodnoty získané z měření 15% PUR s obsahem soli 1,2% jsou uvedeny v kapitole 2.2.4, tab.23 .



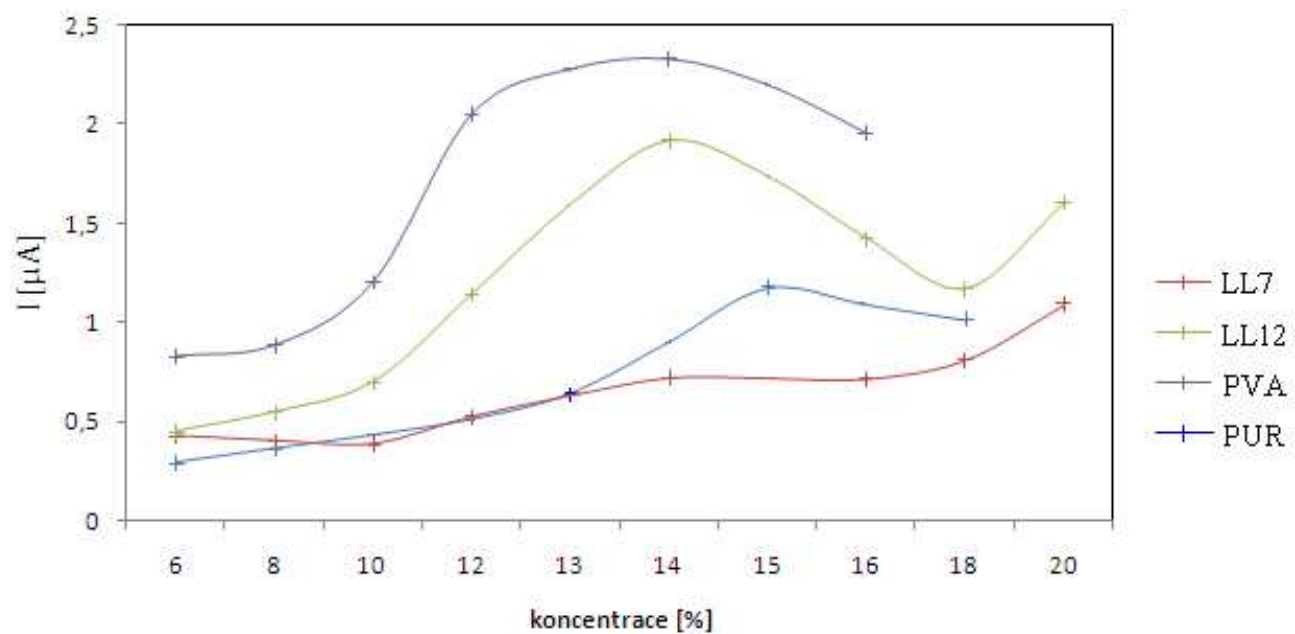
obr.24 Závislost velikosti proudu na obsahu soli v 15% roztoku PUR

3. Závěr

Před započítím experimentu, popisovaného v této diplomové práci, bylo zapotřebí důkladně se seznámit s bezpečností práce v laboratoři při používání vysokého napětí a také osvojit si způsob přípravy jednotlivých koncentrací polymerních roztoků. Přesnost, s jakou jsou testované roztoky připravovány, se odráží v získaných výsledcích měření velkou měrou. Všechny roztoky tak byly připravovány s největší možnou pečlivostí a také samotnému měření vždy předcházelo několik cvičných pokusů, k získání co možná nejpříjemnějšího nastavení všech přístrojů a minimalizování chyb lidského faktoru. Jelikož experiment probíhal v laboratoři bez klimatizace, vždy byla snaha o vytvoření co nejvíce stejných klimatických podmínek. Jejich základní údaje jsou uváděny u jednotlivých pokusů.

Voda, chemicky H_2O , je za normální teploty a tlaku bezbarvá, čirá kapalina bez chuti a zápachu, avšak její různorodost a obrovské množství vlastností jí dává svoje kouzlo a moc nad ostatními kapalinami. Proto i mě před započítím tohoto experimentu zajímalo, jaké budou rozdíly polymerů rozpustných v nevodných rozpouštědlech oproti již dříve testovanému, ve vodě rozpustnému polyvinylalkoholu. Testováním několika ve vodě nerozpustných polymerů bylo zjištěno, že tato metoda měření proudu procházejícím polymerem při elektrostatickém zvlákňování, je použitelná pro vodné i nevodné roztoky. Je zapotřebí pouze přizpůsobit počáteční podmínky měření danému polymeru, jako jsou velikost přiváděného napětí či rozměry zvlákňující trysky s ohledem na hustotu testovaného polymeru. Hlavní rozdíl se objevil ve velikosti procházejícího proudu. Největší hodnoty vykazoval vodou rozpustný polyvinylalkohol, naopak nejméně proudu procházelo při zvlákňování polymeru s pracovním názvem LL7. Velikost proudu ovšem nezáleží pouze na použitém rozpouštědle, nýbrž na celkovém chemickém složení daného roztoku. Jak ukázal doprovodný experiment, pouze minimální rozdíl v obsahu soli, velkou měrou tyto výsledky ovlivňuje. Obecně však lze říci, že tvar křivky závislosti procházejícího proudu na koncentraci polymeru se u vodných i nevodných roztoků podobá. Při nižších koncentracích se velikost proudu příliš nemění a až od určité hodnoty začne prudce narůstat, než dosáhne svého maxima. Zda se jedná o lokální či globální maximum, nemůžeme v tuto chvíli posoudit, protože kdyby se podařilo připravit ještě několik koncentrovanějších roztoků, je možné, že bychom se na tyto maximální hodnoty proudu dostali znovu.

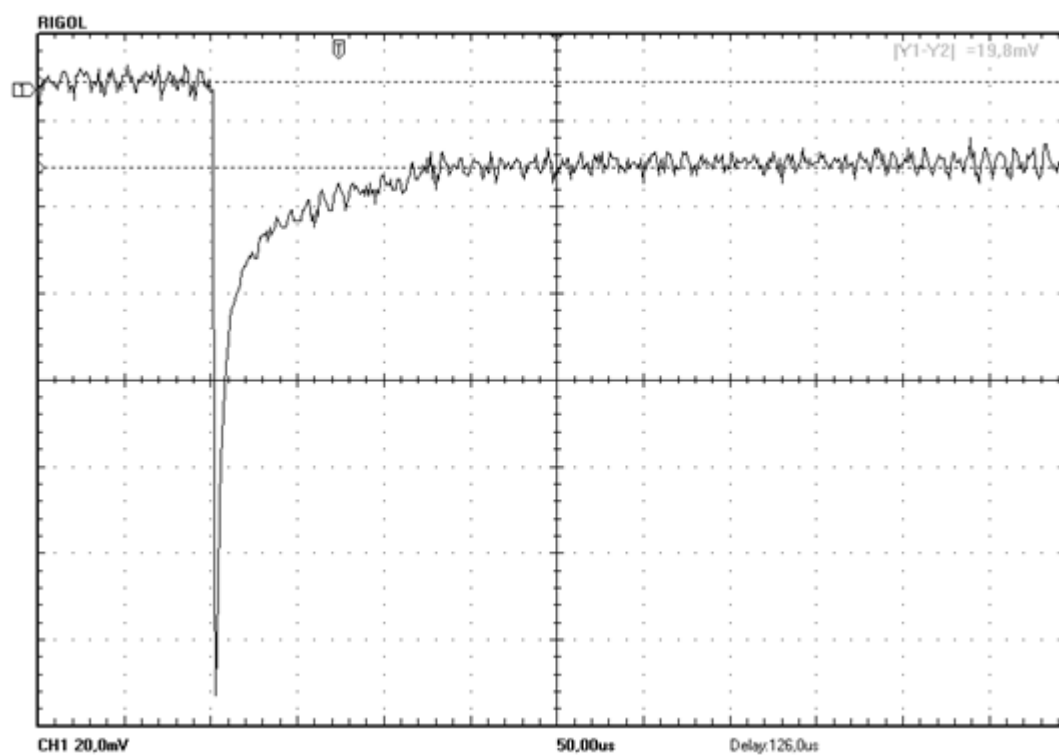
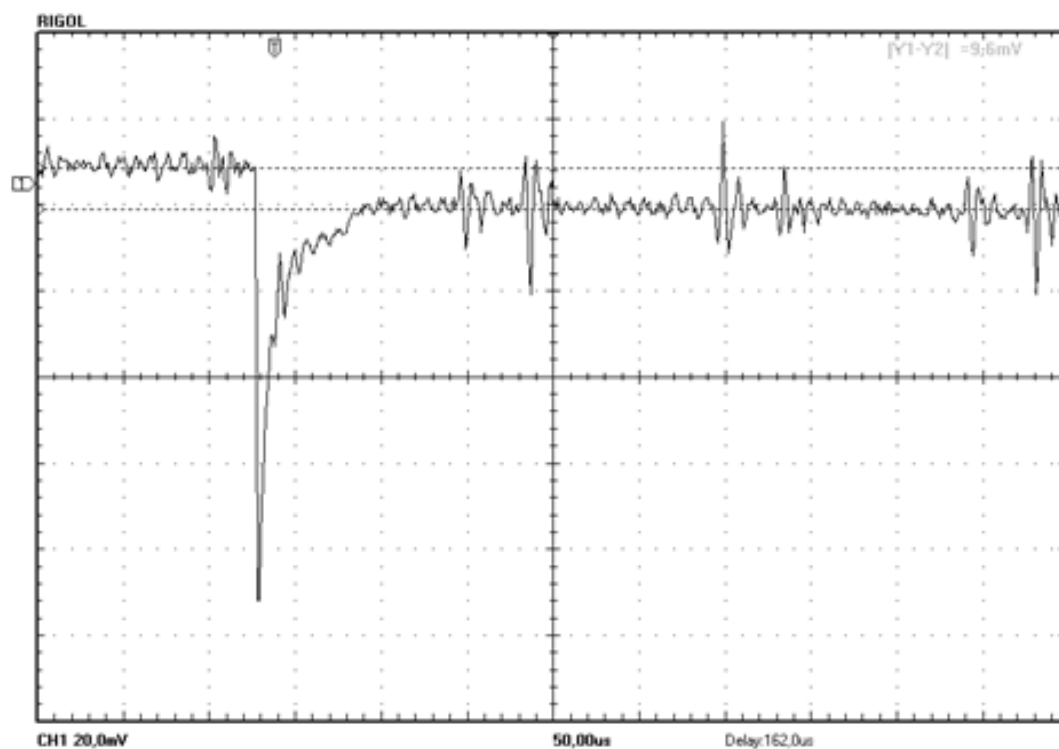
Přínosem práce je návrh a ověření metodiky měření průběhu elektrického proudu kapalinovou tryskou. Z výsledků měření je možno konstatovat, že měření je reprodukovatelné a naměřené hodnoty se mohou použít k optimálnímu nastavení elektrostatického zvlákňování.

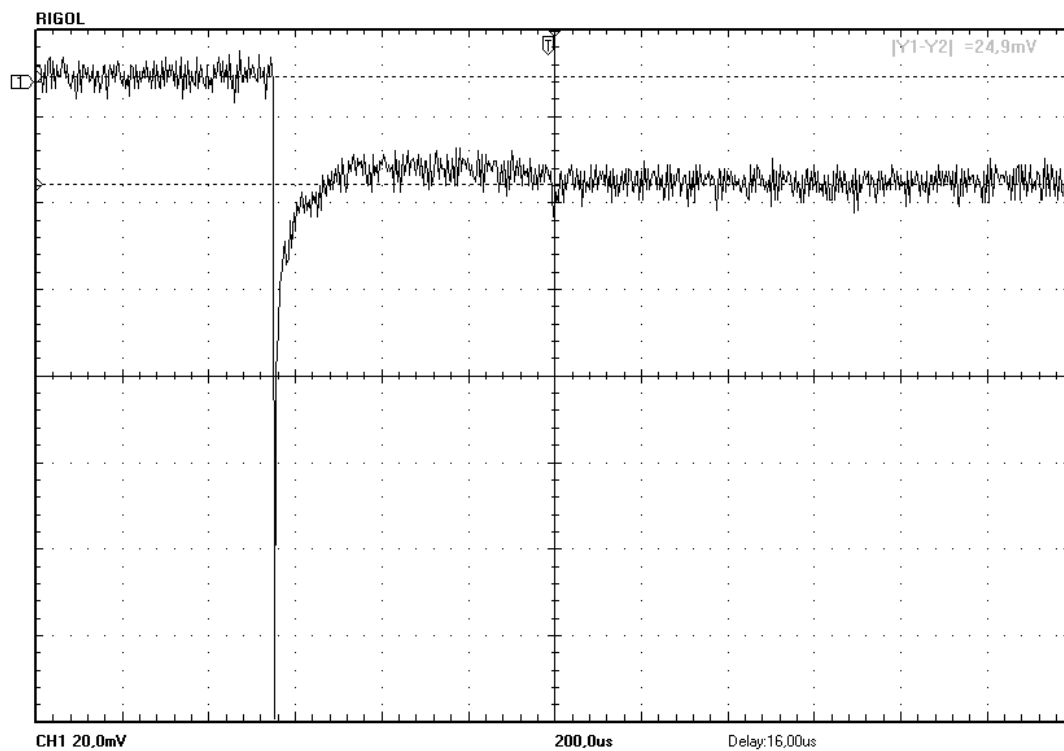
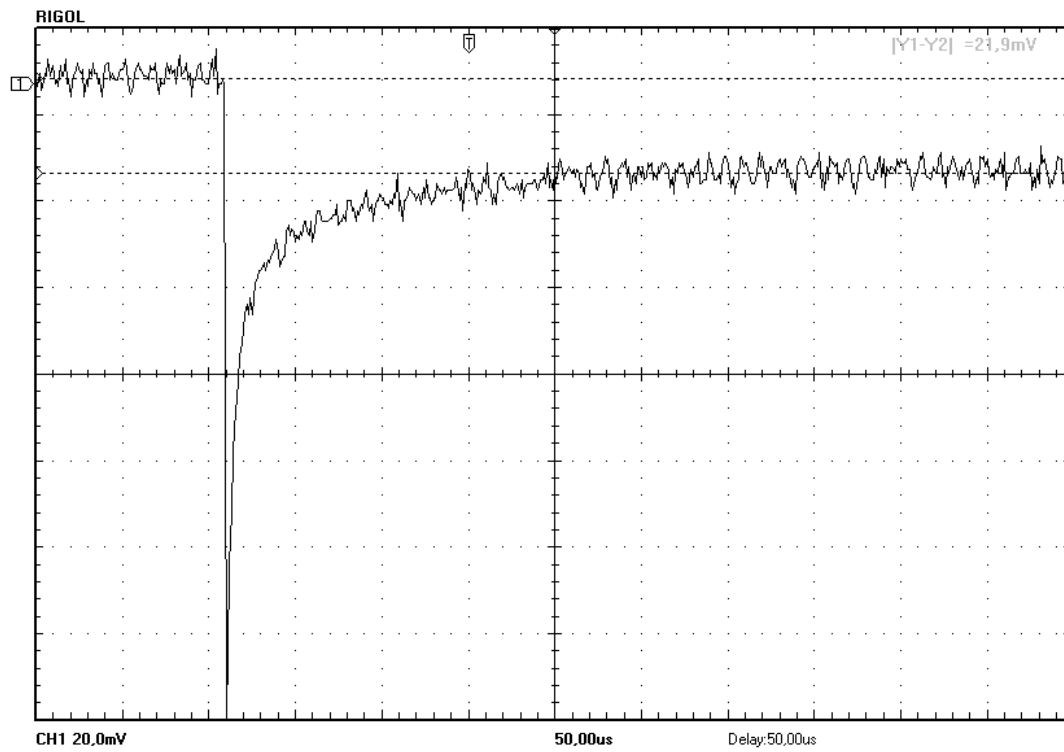


obr. 25 Závislost velikosti proudu na koncentraci testovaných polymerů

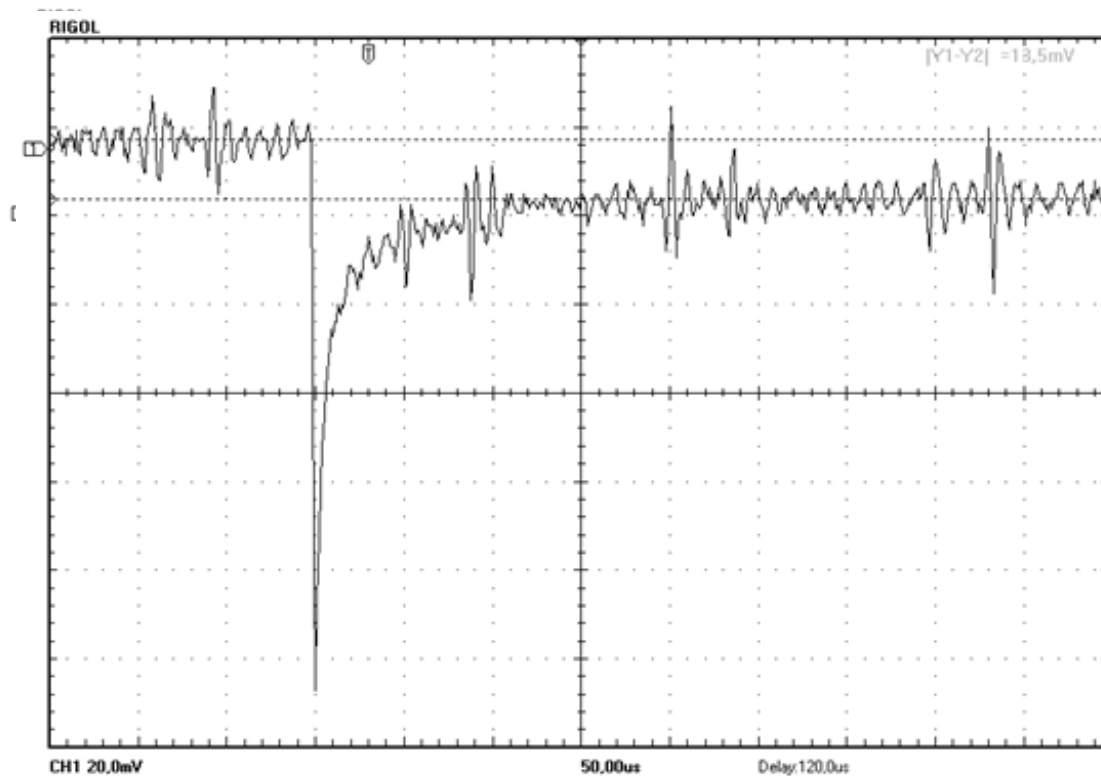
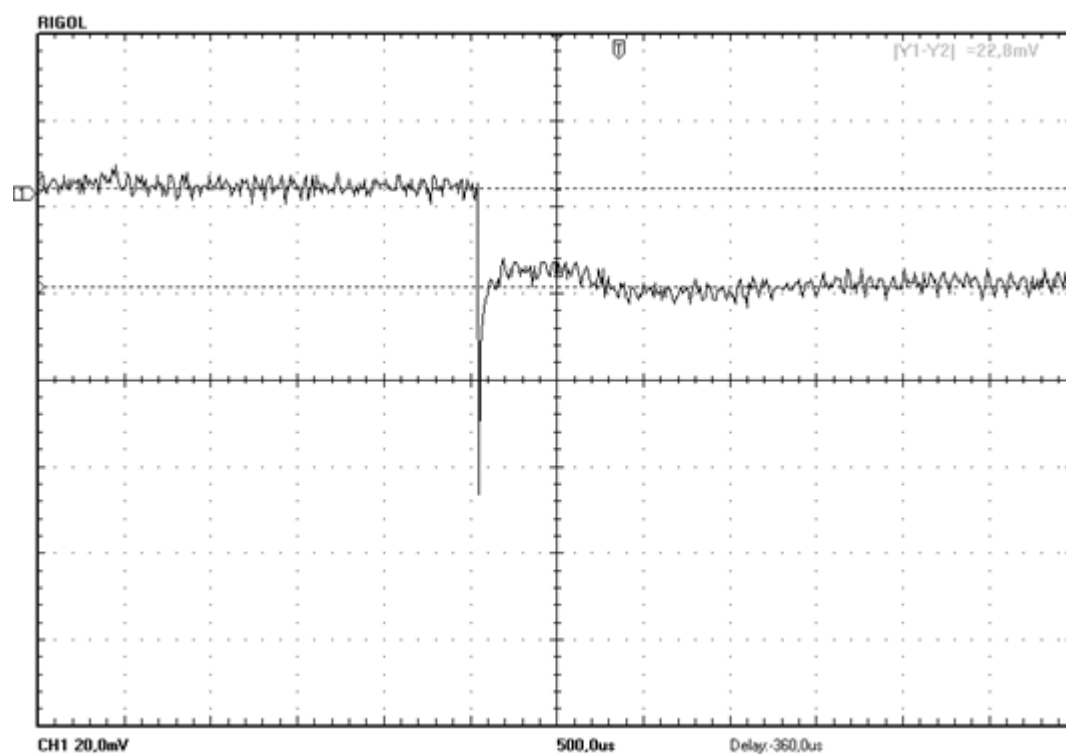
Přílohy

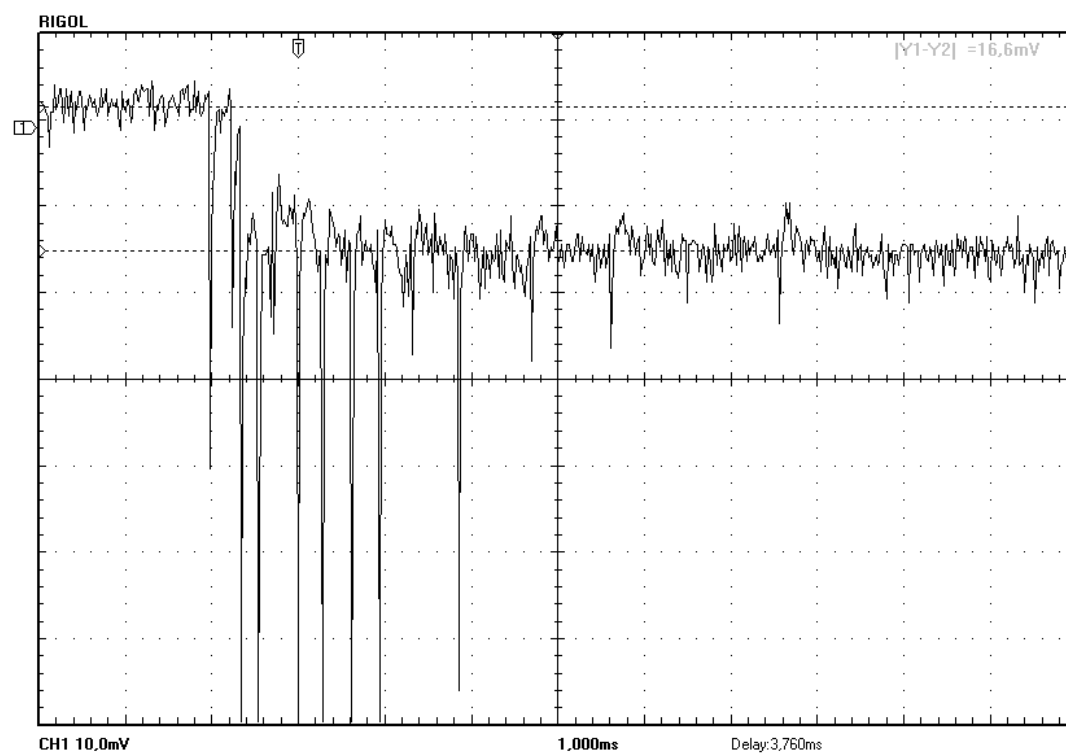
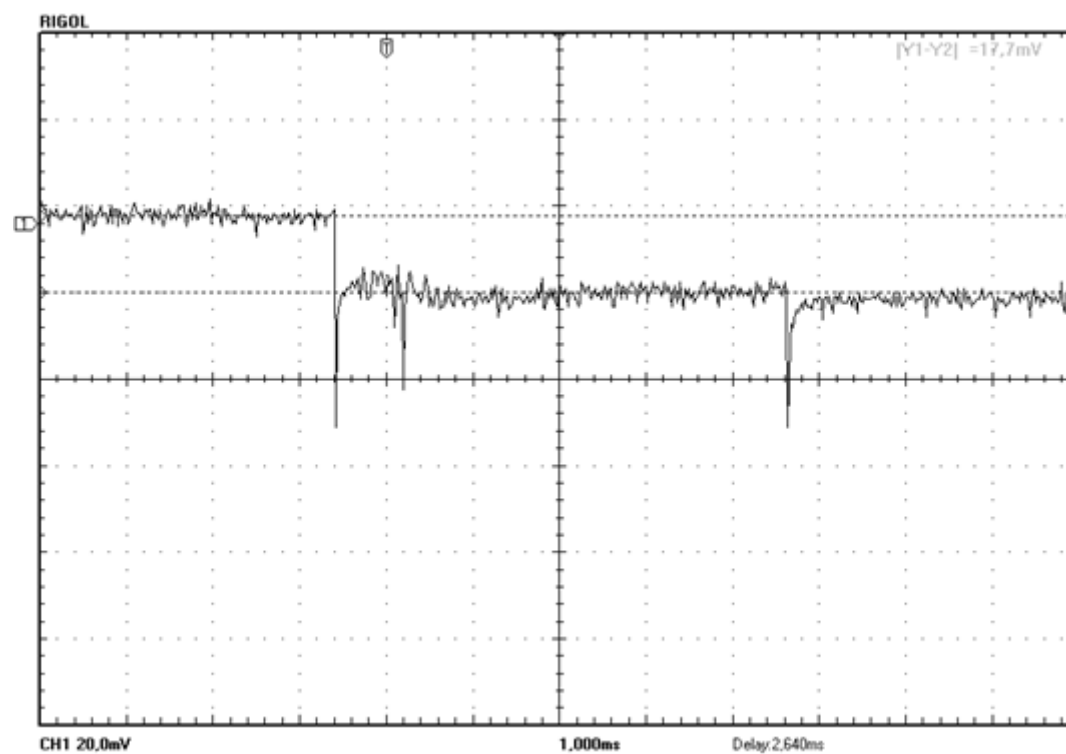
Vybrané impulsy zachycené při zvlákňování PVA



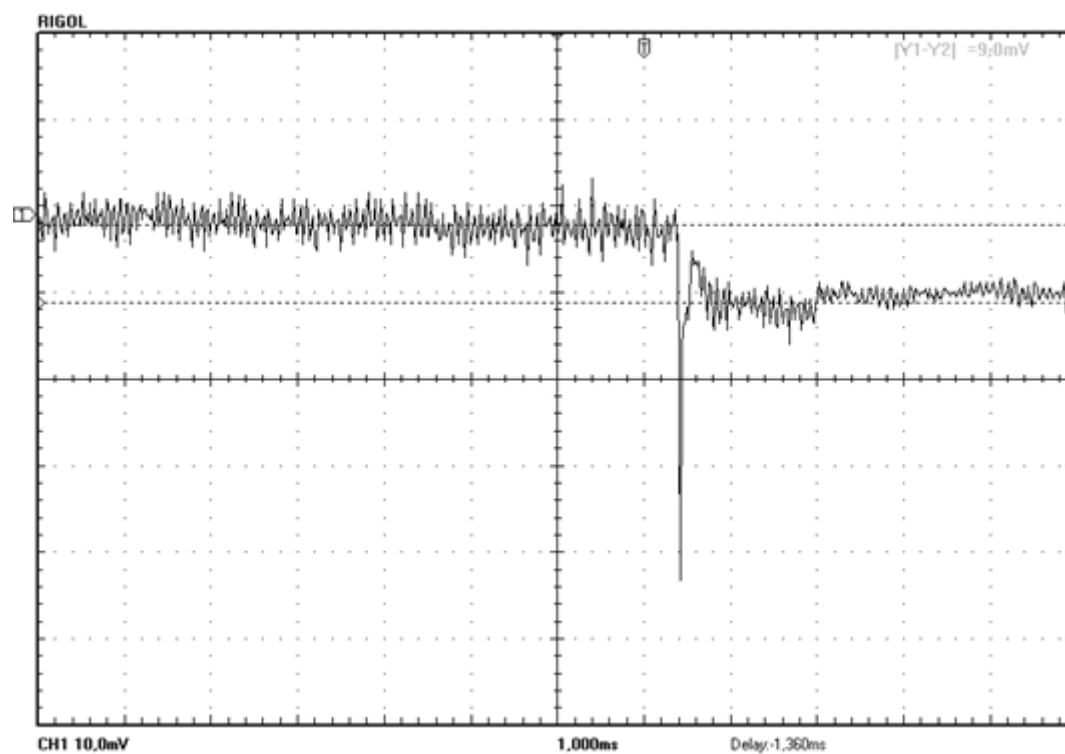
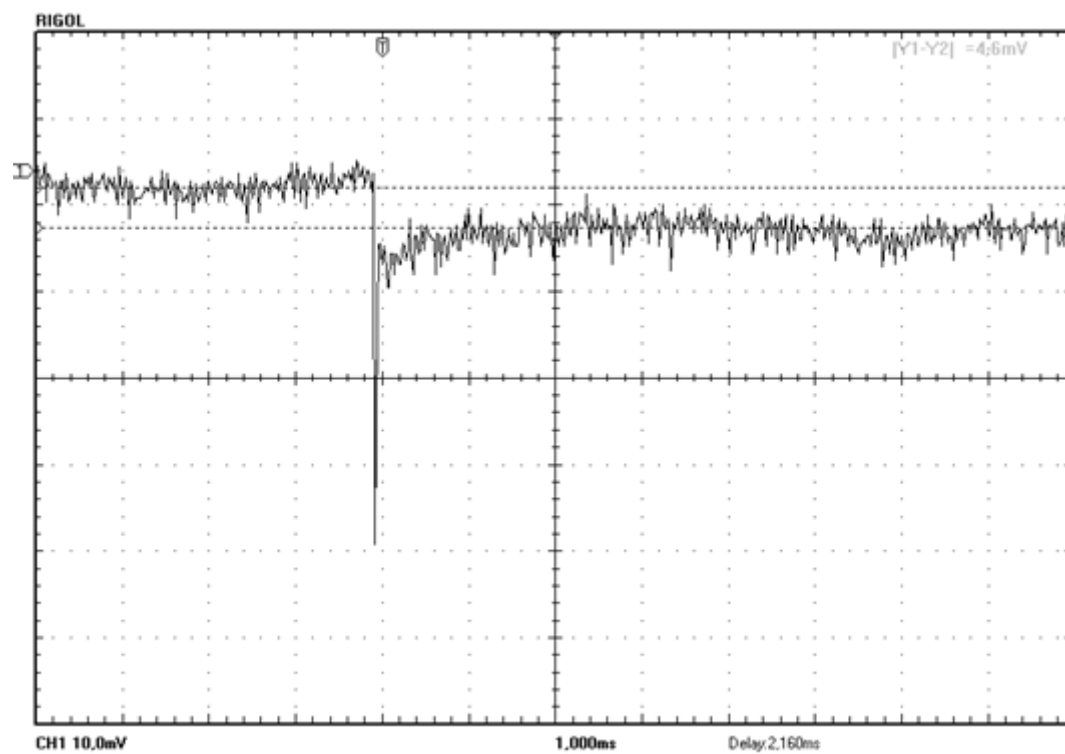


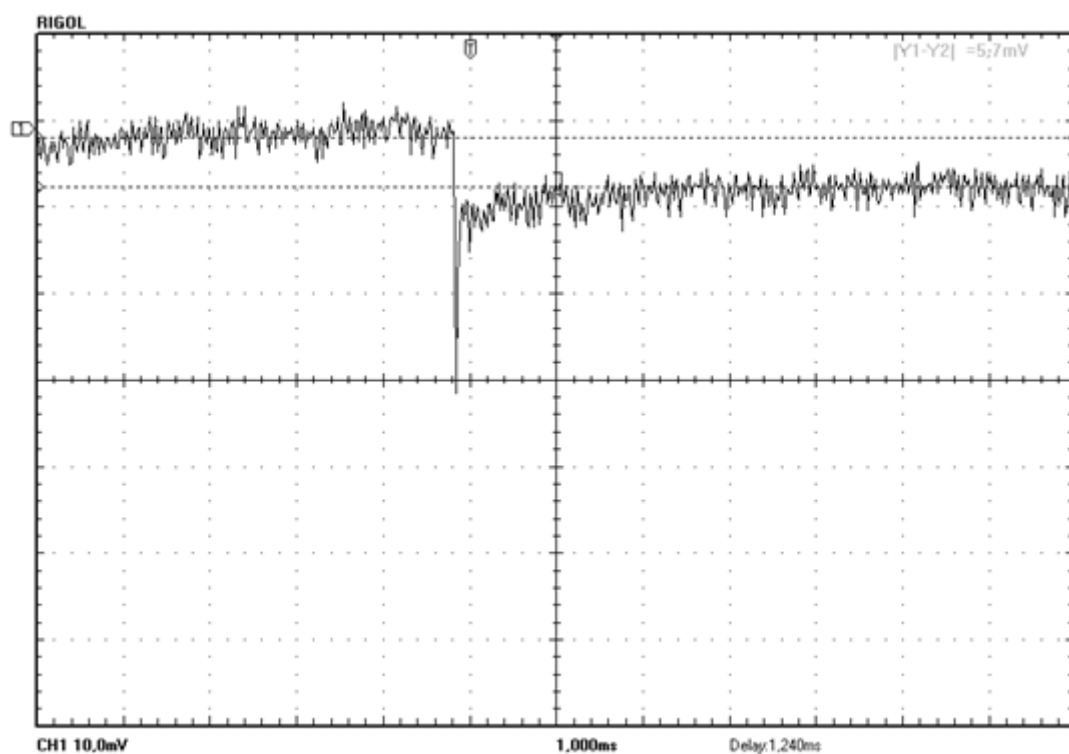
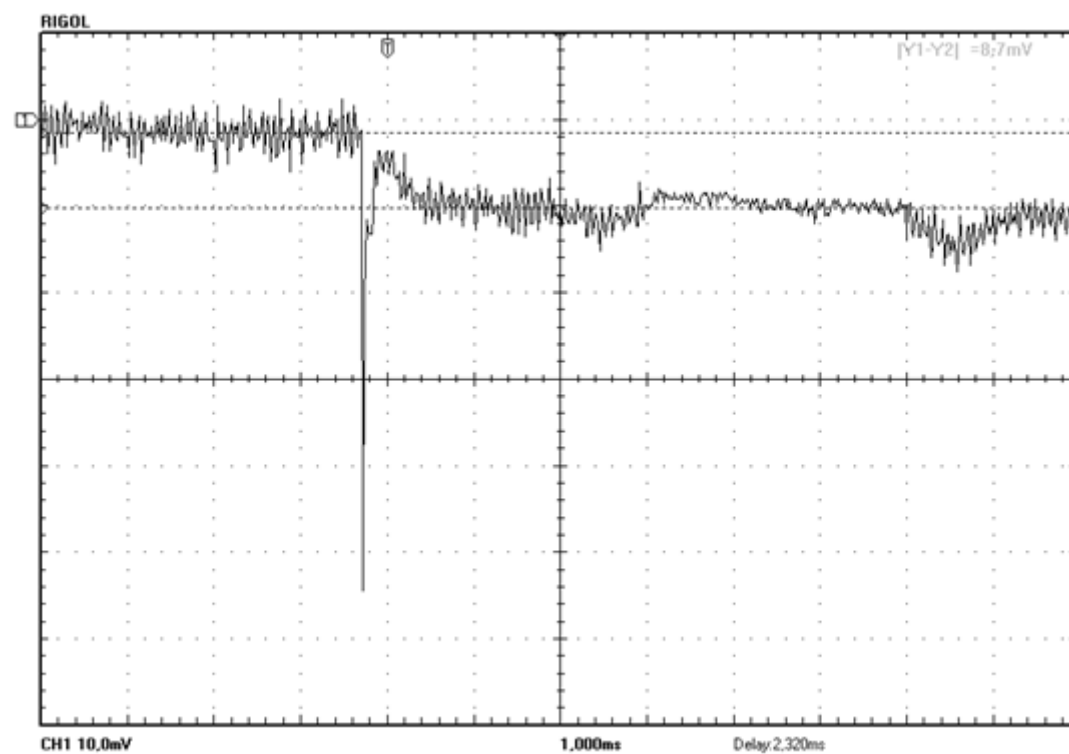
Vybrané impulsy, zachycené při zvlákňování LL12



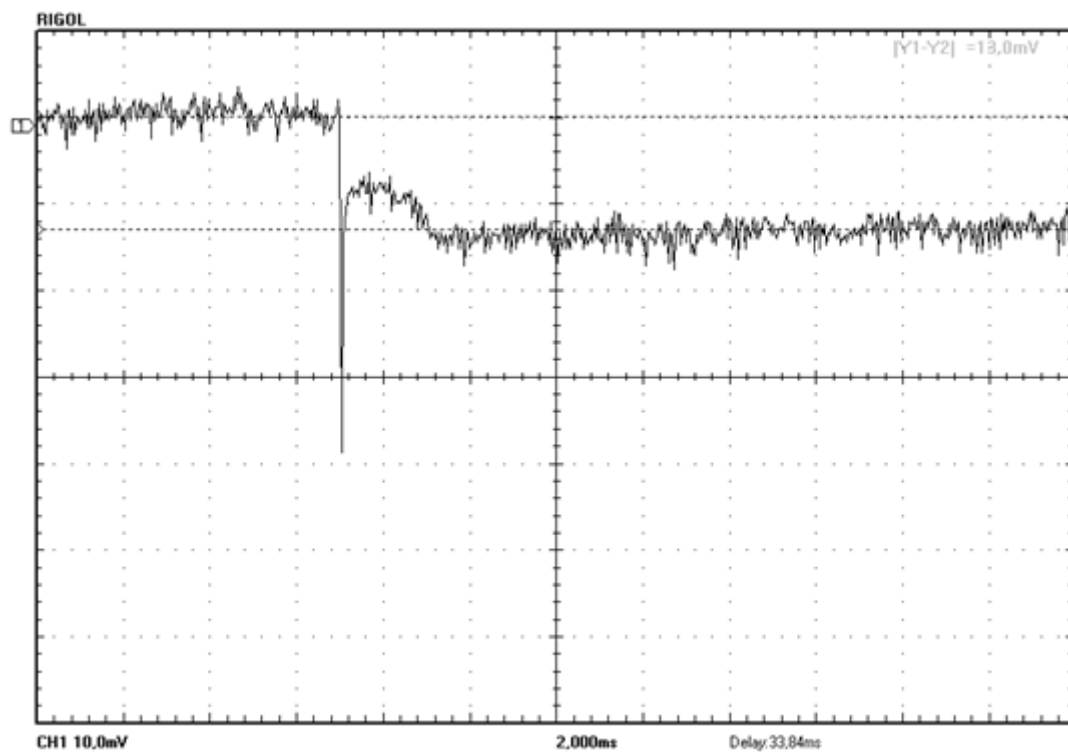
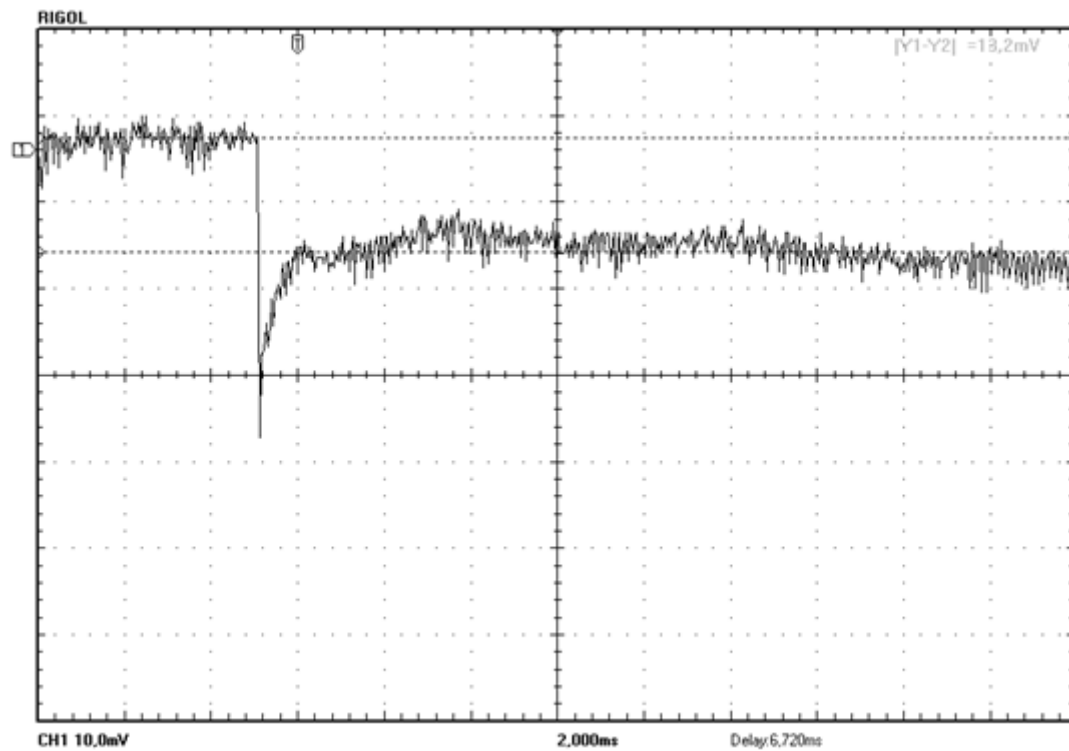


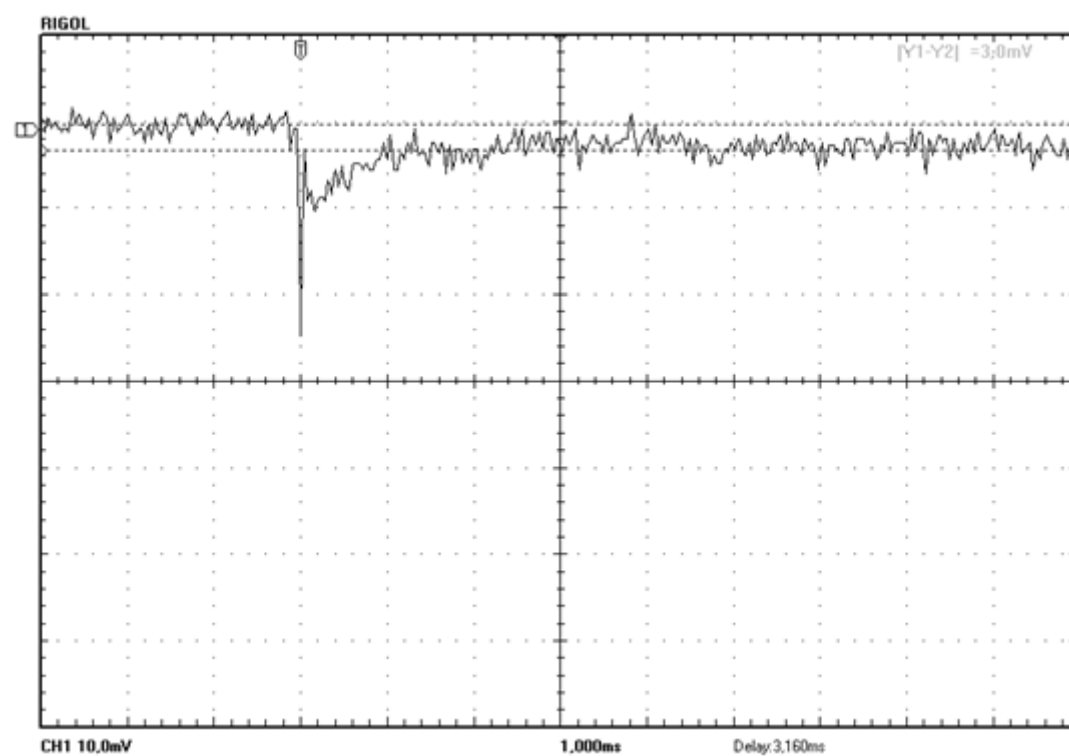
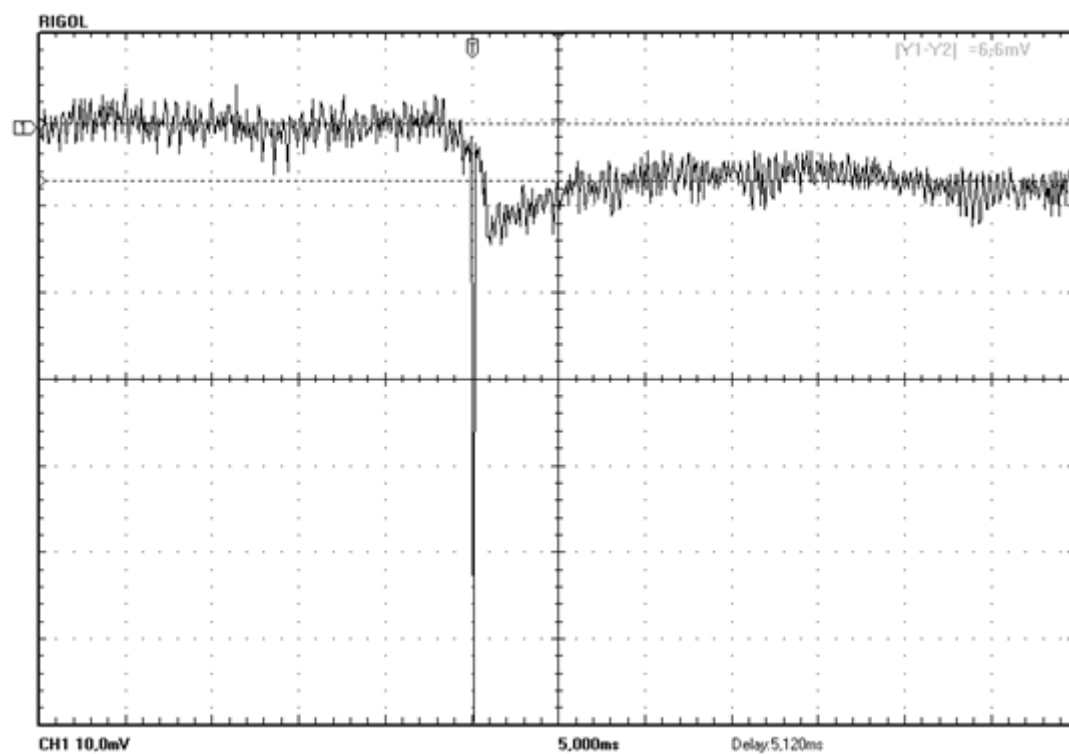
Vybrané impulsy, zachycené při zvlákňování LL7





Vybrané impulsy, zachycené při zvlákňování PUR





Seznam použité literatury

- [1] JIRSÁK, O. - RŮŽIČKOVÁ, J. - LUKÁŠ, D. *Production of properties of Polymeric nanofibres*, In: NANO 03
- [2] KREBSOVÁ, M.: *Nauka o polymerech*, VŠST Liberec, 1978
- [3] SIROTINSKY, L.I. aj. *Technika vysokého napětí*. 1. vyd. 1. Praha : SNTL, 1956
- [4] TRUHANOVÁ Alena, *Průběh elektrického proudu vláknem polymerního roztoku při elektrostatickém zvlákňování*, diplomová práce, Liberec 2008
- [5] Růžičková Jana, *Elektrostatické zvlákňování nanovláken*, Technická univerzita v Liberci, Liberec 2006
- [6] Jirsák O., Kalinová K., *Netkané textilie*, Technická univerzita v Liberci, Liberec 2003
- [7] <http://alice.fiserovi.cz/wp-content/uploads/2007/06/nanotextilie.pdf>
- [8] <http://nanotechnologie.vsb.cz/>